

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-055335

(43)Date of publication of application : 26.02.2003

(51)Int.Cl. C07C303/02
 C07C303/22
 C07C303/38
 C07C309/57
 C07C311/16
 // C07B 61/00

(21)Application number : 2001-248227

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

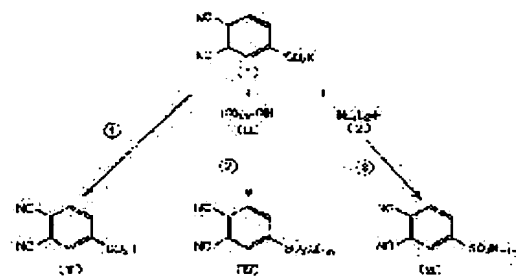
(22)Date of filing : 17.08.2001

(72)Inventor : TERA0 KOICHI

(54) METHOD FOR PRODUCING 4-PHTHALONITRILE DERIVATIVE AND 4-PHTHALONITRILE DERIVATIVE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a production method by which 4-phthalonitrile derivatives can readily be obtained (synthesized) in high yield and to provide 4-phthalonitrile derivatives produced by the production method.

SOLUTION: In the method for producing the 4-phthalonitrile derivatives, the 4-phthalonitrile derivative of the formula (II), the formula (IV) or the formula (VI) is obtained from a 4-phthalonitrile derivative. According to the pathway (1), the derivative represented by the formula (II) can be obtained by hydrolysis of the derivative represented by the formula (I) in the presence of an acid or an alkali, and according to the pathway (2), the derivative represented by the formula (IV) can be obtained by reaction of the derivative presented by the formula (I) with an alkali represented by the formula (III), and according to the pathway (3), the derivative represented by the formula (VI) can be obtained by reaction of the derivative represented by the formula (I) with an alkali represented by the formula (V).

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

12.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

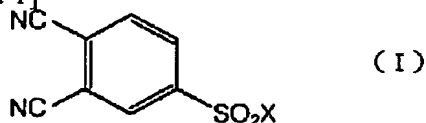
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

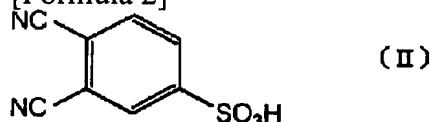
[Claim 1] The following type (I)

[Formula 1]



[-- X expresses a halogen atom among a formula (I).] It is the following formula (II) by coming out and hydrolyzing 4-phthalonitrile derivative shown under existence of an acid or alkali.

[Formula 2]



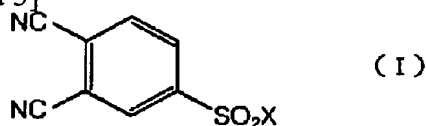
The manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative characterized by coming out and obtaining 4-phthalonitrile derivative shown.

[Claim 2] The temperature in the hydrolysis reaction of 4-phthalonitrile derivative shown by said formula (I) is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative according to claim 1 which is -5-70 degrees C.

[Claim 3] The time amount in the hydrolysis reaction of 4-phthalonitrile derivative shown by said formula (I) is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative according to claim 1 or 2 which is 20 minutes - 5 hours.

[Claim 4] The following type (I)

[Formula 3]

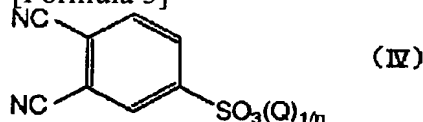


[-- X expresses a halogen atom among a formula (I).] The manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative characterized by obtaining 4-phthalonitrile derivative which come out, and 4-phthalonitrile derivative shown and the alkali shown by the following formula (III) are made to react, and is shown by the following formula (IV).

[Formula 4]



[Formula 5]



Q expresses an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, or the 4th ammonium among [type (III) and a formula (IV)], and n expresses the valence of Q.]

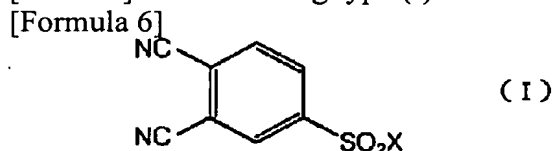
[Claim 5] The reaction temperature of 4-phthalonitrile derivative shown by said formula (I) and the alkali

shown by said formula (III) is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative according to claim 4 which is -5-70 degrees C.

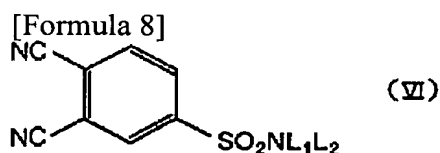
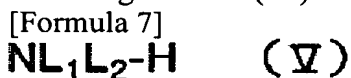
[Claim 6] The reaction time of 4-phthalonitrile derivative shown by said formula (I) and the alkali shown by said formula (III) is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative according to claim 4 or 5 which are 0.5 - 7 hours.

[Claim 7] The reaction of 4-phthalonitrile derivative shown by said formula (I) and the alkali shown by said formula (III) is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative according to claim 4 to 6 performed under existence of water.

[Claim 8] The following type (I)



[-- X expresses a halogen atom among a formula (I).] The manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative characterized by obtaining 4-phthalonitrile derivative which come out, and 4-phthalonitrile derivative shown and the alkali shown by the following formula (V) are made to react, and is shown by the following formula (VI).



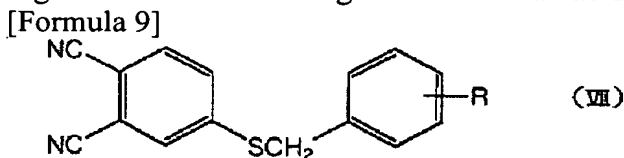
L1 and L2 express independently a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-4 among [type (V) and a formula (VI), respectively.]

[Claim 9] The reaction temperature of 4-phthalonitrile derivative shown by said formula (I) and the alkali shown by said formula (V) is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative according to claim 8 which is -5-70 degrees C.

[Claim 10] The reaction time of 4-phthalonitrile derivative shown by said formula (I) and the alkali shown by said formula (V) is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative according to claim 8 or 9 which are 1 - 24 hours.

[Claim 11] Said halogen atom is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative according to claim 1 to 10 which is a chlorine atom.

[Claim 12] 4-phthalonitrile derivative shown by said formula (I) is the following formula (VII) in the water organic solvent containing the inside of an acid water solution, or an acid.



[-- R expresses a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-4 among a formula (VII).] The manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative according to claim 1 to 11 which is made to react by coming out and contacting 4-phthalonitrile derivative shown and a halogen molecule, and is obtained by this.

[Claim 13] The manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative according to claim 12 of making 4-phthalonitrile derivative shown by said formula (VII) contacting, adding said halogen molecule in the water organic solvent containing the inside of said acid water solution, or said acid.

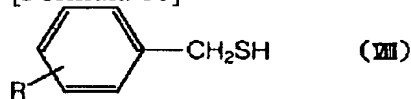
[Claim 14] Said acid is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative according to claim 12 or 13 which is at least one sort in an acetic acid and a propionic acid.

[Claim 15] The organic solvent used for the water organic solvent containing said acid is the manufacture approach of a methanol, ethanol, chloroform, a methylene chloride, a carbon tetrachloride, and 4-

phthalonitrile derivative according to claim 12 to 14 that is at least one sort in dioxane.

[Claim 16] 4-phthalonitrile derivative shown by said formula (VII) is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative according to claim 12 to 15 obtained by making 4-BUROMO phthalonitrile and the benzyl mercaptan derivative shown by the following formula (VIII) react under alkali existence.

[Formula 10]



[-- R expresses the same substituent as said formula (VII) among a formula (VIII).]

[Claim 17] Said benzyl mercaptan derivative is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative according to claim 16 of having Substituent R in the location of the 4th place of the benzene ring.

[Claim 18] Said alkali is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative according to claim 16 or 17 which is at least one sort in potassium carbonate, sodium-carbonate, sodium hydride, pyridine, 1, 8-diazabicyclo [5, 4, 0]-7-undecene, 1, and 5-diazabicyclo [4, 3, 0]-5-nonene.

[Claim 19] Said 4-BUROMO phthalonitrile is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative according to claim 16 to 18 obtained from 4-BUROMO phthalic anhydride.

[Claim 20] Said 4-BUROMO phthalonitrile is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative according to claim 16 to 19 which make 4-BUROMO phthalic anhydride and an amide compound react, obtain 4-BUROMO phthalimide, and said 4-BUROMO phthalimide and ammonia are subsequently made to react, obtains 4-BUROMO phthalamide, and is obtained by processing said 4-BUROMO phthalamide with a dehydrating agent after that.

[Claim 21] Said amide compound is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative according to claim 20 which is a formamide.

[Claim 22] Said dehydrating agent is the manufacture approach of a thionyl chloride, a phosphorus pentaoxide, phosphorus oxychloride, phlyphosphate, triphenyl phosphine, and 4-phthalonitrile derivative according to claim 20 or 21 that is at least one sort in a phosgene.

[Claim 23] 4-phthalonitrile derivative characterized by being manufactured by the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative according to claim 1 to 22.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative, and 4-phthalonitrile derivative.

[0002]

[Description of the Prior Art] The phthalocyanine compound is widely used as current, the ink ingredient for printers, a record ingredient in an optical information record medium, etc.

[0003] As for this phthalocyanine compound, that composition (manufacture) is usually performed using the phthalonitrile derivative, the phthalic anhydride derivative, the 1 and 3-diimino iso indoline derivative, etc.

[0004] And in the phthalocyanine compound, introducing a substituent to the benzene ring of a phthalocyanine frame is performed from a viewpoint which raises properties, such as solubility to near infrared ray absorbing power and various organic solvents, and weatherability, for example. In this case, the substituent is introduced to the benzene ring of phthalonitrile or phthalic anhydride, and the corresponding phthalocyanine compound is compounded using this phthalonitrile derivative and phthalic anhydride derivative.

[0005] When compounding such a phthalonitrile derivative and a phthalic anhydride derivative, the nitration object of phthalonitrile is used as starting material, and the approach of introducing a substituent via the diazotization reaction of the amino group etc., the approach of using phthalic anhydride as a sulfonation object with concentrated sulfuric acid, and going via the sulfonation object of this phthalic anhydride, etc. are used.

[0006] However, it is not easy to introduce the target substituent [there are many production processes and] regioselectively by the manufacture approach which uses the nitration object of phthalonitrile as starting material (synthetic intermediate field), and yield is also low. Moreover, by the manufacture approach which goes via the sulfonation object of phthalic anhydride, in the process of sulfonation by concentrated sulfuric acid, a sulfone radical cannot be introduced regioselectively, namely, an isomer is intermingled, and purity becomes low. Therefore, the phthalocyanine compound finally obtained also has low yield, or turns into mixture of an isomer.

[0007] In a phthalocyanine compound, when an isomer is intermingled, the laminating of molecules is not made efficiently but there is a problem that improvement in near infrared ray absorbing power cannot be aimed at especially.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In order for this invention person to raise said property (especially near infrared ray absorbing power) of a phthalocyanine compound, as a result of thinking it effective to introduce a substituent into the symmetrical location of a phthalocyanine frame and repeating various examination, the phthalocyanine compound especially obtained from 4-phthalonitrile derivative found out excelling in the solubility to near infrared ray absorbing power and various organic solvents, and weatherability.

[0009] However, as mentioned above, it is very difficult to compound 4-phthalonitrile derivative, i.e., the phthalonitrile derivative which has a substituent regioselectively, by the conventional manufacture approach (manufacture).

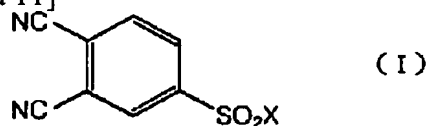
[0010] The purpose of this invention is to offer the manufacture approach that 4-phthalonitrile derivative can be obtained with easy and high yield (compound), and 4-phthalonitrile derivative manufactured by this manufacture approach.

[0011]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (23).

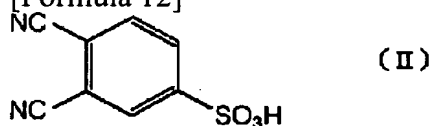
[0012] (1) The following type (I)

[Formula 11]



[-- X expresses a halogen atom among a formula (I).] It is the following formula (II) by coming out and hydrolyzing 4-phthalonitrile derivative shown under existence of an acid or alkali.

[Formula 12]



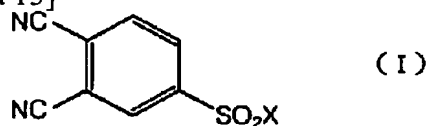
The manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative characterized by coming out and obtaining 4-phthalonitrile derivative shown.

[0013] (2) The temperature in the hydrolysis reaction of 4-phthalonitrile derivative shown by said formula (I) is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative given in the above (1) which is -5-70 degrees C.

[0014] (3) The time amount in the hydrolysis reaction of 4-phthalonitrile derivative shown by said formula (I) is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative the above (1) which is 20 minutes - 5 hours, or given in (2).

[0015] (4) The following type (I)

[Formula 13]

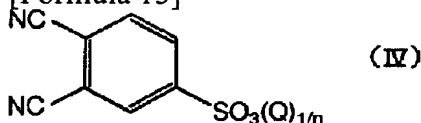


[-- X expresses a halogen atom among a formula (I).] The manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative characterized by obtaining 4-phthalonitrile derivative which come out, and 4-phthalonitrile derivative shown and the alkali shown by the following formula (III) are made to react, and is shown by the following formula (IV).

[Formula 14]



[Formula 15]



Q expresses an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, or the 4th ammonium among [type (III) and a formula (IV)], and n expresses the valence of Q.]

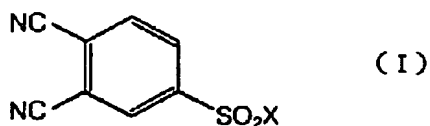
[0016] (5) The reaction temperature of 4-phthalonitrile derivative shown by said formula (I) and the alkali shown by said formula (III) is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative given in the above (4) which is -5-70 degrees C.

[0017] (6) The reaction time of 4-phthalonitrile derivative shown by said formula (I) and the alkali shown by said formula (III) is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative the above (4) which is 0.5 - 7 hours, or given in (5).

[0018] (7) The reaction of 4-phthalonitrile derivative shown by said formula (I) and the alkali shown by said formula (III) is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative the above (4) performed under existence of water thru/or given in either of (6).

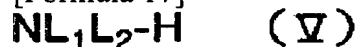
[0019] (8) The following type (I)

[Formula 16]

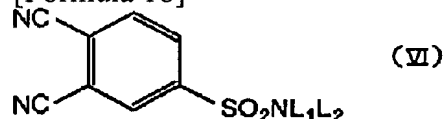


[-- X expresses a halogen atom among a formula (I).] The manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative characterized by obtaining 4-phthalonitrile derivative which come out, and 4-phthalonitrile derivative shown and the alkali shown by the following formula (V) are made to react, and is shown by the following formula (VI).

[Formula 17]



[Formula 18]



L1 and L2 express independently a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-4 among [type (V) and a formula (VI), respectively.]

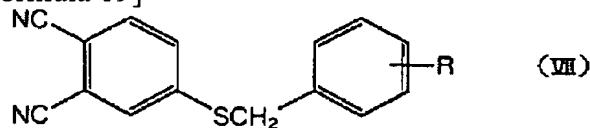
[0020] (9) The reaction temperature of 4-phthalonitrile derivative shown by said formula (I) and the alkali shown by said formula (V) is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative given in the above (8) which is -5-70 degrees C.

[0021] (10) The reaction time of 4-phthalonitrile derivative shown by said formula (I) and the alkali shown by said formula (V) is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative the above (8) which is 1 - 24 hours, or given in (9).

[0022] (11) Said halogen atom is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative the above (1) which is a chlorine atom thru/or given in either of (10).

[0023] (12) 4-phthalonitrile derivative shown by said formula (I) is the following formula (VII) in the water organic solvent containing the inside of an acid water solution, or an acid.

[Formula 19]



[-- R expresses a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-4 among a formula (VII).] The above (1) which is made to react by coming out and contacting 4-phthalonitrile derivative shown and a halogen molecule, and is obtained by this thru/or the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative given in either of (11).

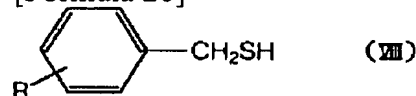
[0024] (13) The manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative given in the above (12) contacted to 4-phthalonitrile derivative shown by said formula (VII), adding said halogen molecule in the water organic solvent containing the inside of said acid water solution, or said acid.

[0025] (14) Said acid is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative the above (12) which is at least one sort in an acetic acid and a propionic acid, or given in (13).

[0026] (15) The organic solvent used for the water organic solvent containing said acid is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative the above (12) which is at least one sort in a methanol, ethanol, chloroform, a methylene chloride, a carbon tetrachloride, and dioxane thru/or given in either of (14).

[0027] (16) 4-phthalonitrile derivative shown by said formula (VII) is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative the above (12) obtained by making 4-BUOMO phthalonitrile and the benzyl mercaptan derivative shown by the following formula (VIII) react under alkali existence thru/or given in either of (15).

[Formula 20]



[-- R expresses the same substituent as said formula (VII) among a formula (VIII).]

[0028] (17) Said benzyl mercaptan derivative is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative given in the above (16) which has Substituent R in the location of the 4th place of the benzene ring.

[0029] (18) Said alkali is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative the above (16) which is at least one sort in potassium carbonate, sodium-carbonate, sodium hydride, pyridine, 1, 8-diazabicyclo [5, 4, 0]-7-undecene, 1, and 5-diazabicyclo [4, 3, 0]-5-nonene, or given in (17).

[0030] (19) Said 4-BUROMO phthalonitrile is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative the above (16) obtained from 4-BUROMO phthalic anhydride thru/or given in either of (18).

[0031] (20) Said 4-BUROMO phthalonitrile is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative the above (16) which make 4-BUROMO phthalic anhydride and an amide compound react, obtain 4-BUROMO phthalimide, and said 4-BUROMO phthalimide and ammonia are subsequently made to react, obtains 4-BUROMO phthalamide, and is obtained by processing said 4-BUROMO phthalamide with a dehydrating agent after that thru/or given in either of (19).

[0032] (21) Said amide compound is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative given in the above (20) which is a formamide.

[0033] (22) Said dehydrating agent is the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative the above (20) which is at least one sort in a thionyl chloride, a phosphorus pentaoxide, phosphorus oxychloride, phlyphosphate, triphenyl phosphine, and a phosgene, or given in (21).

[0034] (23) 4-phthalonitrile derivative characterized by being manufactured by the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative the above (1) thru/or given in either of (22).

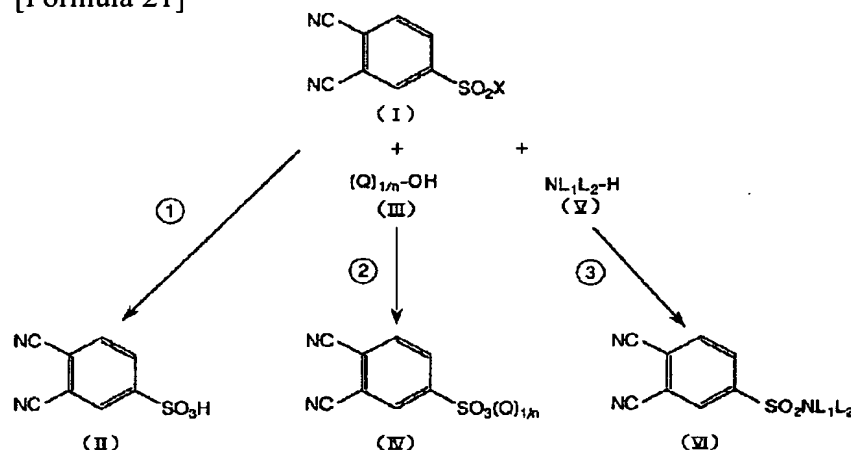
[0035]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the suitable operation gestalt of the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative of this invention and 4-phthalonitrile derivative is explained to a detail.

[0036] 4-phthalonitrile derivative of a formula (II), a formula (IV), and a formula (VI) is compounded by each path ** as shown in the following-ization 21 - ** from 4-phthalonitrile derivative of a formula (I), i.e., 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile, respectively (manufacture).

[0037]

[Formula 21]



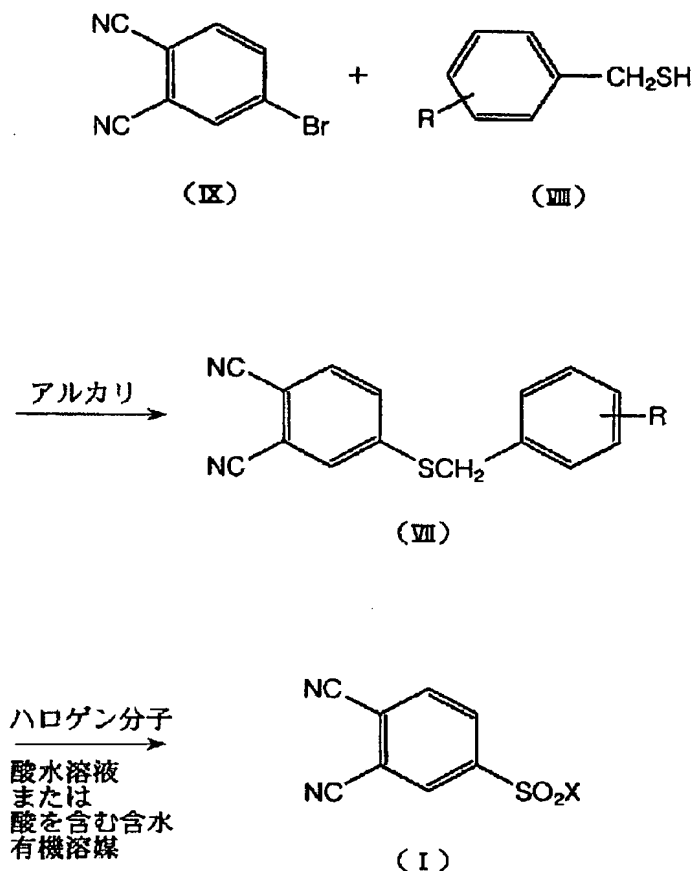
[0038] [0] Prepare 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile (4-phthalonitrile derivative of a formula (I)) first.

[0039] Here, an example of the manufacture approach of 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile is explained.

[0040] This 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile can be manufactured via 4-phthalonitrile derivative of a formula (VII) from 4-BUROMO phthalonitrile of a formula (IX), as shown in the following-ization 22.

[0041]

[Formula 22]



[0042] [0-1] Obtain 4-phthalonitrile derivative of a formula (VII) under alkali existence first by making 4-BUROMO phthalonitrile of a formula (IX), and the benzyl mercaptan derivative of a formula (VIII) react.

[0043] On the occasion of composition of 4-phthalonitrile derivative of a formula (VII), 4-halogenation phthalonitriles other than 4-BUROMO phthalonitrile, such as for example, 4-fluoro phthalonitrile, 4-chloro phthalonitrile, and 4-iodine phthalonitrile, can be used as the starting material.

[0044] 4-BUROMO phthalonitrile tends to control a synthetic reaction also in 4-halogenation phthalonitrile compared with the thing which introduced a reactant high fluoro radical and the reactant Krol radical extremely, or the thing which introduced the reactant low iodine radical extremely.

[0045] For this reason, 4-phthalonitrile derivative of composition (induction to a phthalonitrile derivative) of 4-phthalonitrile derivative of a formula (VII) and a formula (I) as a result a formula (II), a formula (IV), or a formula (VI) is compoundable with easier and higher yield by using 4-BUROMO phthalonitrile as starting material.

[0046] In addition, the synthetic (manufacture) approach of 4-BUROMO phthalonitrile is explained in full detail, after finishing explanation of the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative of a formula (II), a formula (IV), and a formula (VI).

[0047] In the benzyl mercaptan derivative shown by said formula (VIII), Substituent R expresses a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-4.

[0048] In addition, as an alkyl group of carbon numbers 3 and 4, you may be the shape of the shape of a straight chain, and branching, and annular any.

[0049] Moreover, although Substituent R may be introduced into any of the 2-6th place of the benzene ring when Substituent R is an alkyl group, being especially introduced into the 4th place is desirable. That is, it is desirable to use 4-benzyl mercaptan derivative as a benzyl mercaptan derivative of a formula (VIII) in this case.

[0050] By using the benzyl mercaptan and 4-benzyl mercaptan derivative such whose R is a hydrogen atom, the reactivity of 4-phthalonitrile derivative of the formula (VII) obtained and the halogen molecule mentioned later can be raised more.

[0051] It is what is added in order for alkali to promote a reaction in this process [0-1]. For example, potassium carbonate, a potassium hydrogencarbonate, a sodium carbonate, a sodium hydrogencarbonate, A potassium hydroxide, a sodium hydroxide, a calcium hydroxide, sodium hydride, Lithium hydride, calcium

hydride, an inorganic base like a lithium aluminum hydride, Triethylamine, tripropylamine, tributylamine, a pyridine, A piperidine, diaminoethane, diaminopropane, diamino butane, A diamino pentane, diaminohexan, a diamino octane, triethanolamine, 1, 8-diazabicyclo [5, 4, 0]-7-undecene (DBU), An organic base like 1 and 5-diazabicyclo [4, 3, 0]-5-nonene (DBN) etc. is mentioned. Also in these, it is desirable to use potassium carbonate, sodium-carbonate, sodium hydride, pyridine, 1, 8-diazabicyclo [5, 4, 0]-7-undecene, 1, and 5-diazabicyclo [4, 3, 0]-5-nonene especially. Moreover, such alkali can be used combining one sort or two sorts or more.

[0052] Especially as amount of the alkali used, although not limited, it is desirable to consider as about 1-10 mols as opposed to one mol of benzyl mercaptan derivatives, and it is more desirable to consider as about 1-5 mols. 4-BUOMO phthalonitrile and a benzyl mercaptan derivative can be made to react more efficiently in the amount-used range of such alkali.

[0053] In addition, when using an organic base, the alkali itself can also be made to serve as a reaction solvent as alkali using the excessive amount beyond said range.

[0054] Moreover, as a reaction solvent, can use said organic base and also For example, a methylene chloride, chloroform, 1,2-dichloroethane, The halogenated hydrocarbon like 1,1,2,2-tetrachloroethane n-hexane, the petroleum ether, toluene, benzene, and the hydrocarbons like a xylene The ketones like an acetone, a methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone Ethyl acetate, the ester like methyl acetate, diethylether, diisopropyl ether, A tetrahydrofuran, ether like dioxane, an acetonitrile, The nitril like propionitrile, dimethylformamide, dimethylacetamide, Various organic solvents, such as hexamethylphosphoric triamide, dimethyl sulfoxide, a sulfolane, dimethoxyethane, N-methyl pyrrolidone, and 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, are mentioned, and it can use combining 1 of sorts of these, and two sorts or more.

[0055] Especially as reaction temperature, although not limited, it is desirable to consider as about 30-120 degrees C for example, and it is more desirable to consider as about 60-90 degrees C. In such a temperature requirement, the yield of 4-phthalonitrile derivative of a formula (VII) can be increased.

[0056] Moreover, although reaction time also changes a little with the amount of the alkali used, reaction temperature, etc., it is desirable to consider as about 0.5 - 8 hours, and it is usually more desirable to consider as about 1 - 5 hours. In such time amount range, the yield of 4-phthalonitrile derivative of a formula (VII) can be increased.

[0057] [0-2] Next, in the water organic solvent containing the inside of an acid water solution, or an acid, make it react by contacting 4-phthalonitrile derivative and the halogen molecule of a formula (VII), and this obtains 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile (4-phthalonitrile derivative of a formula (I)).

[0058] A halogen molecule can be used as mixture which is independent about for example, a chlorine molecule, a fluorine molecule, a bromine molecule, an iodine molecule, etc., or contains these at least one sort.

[0059] Especially as a halogen molecule, it is desirable to use a chlorine molecule. It is a gas (gas) in ordinary temperature, and a chlorine molecule has high reactivity and it is comparatively cheap.

[0060] Especially 4-chloro sulfonyl phthalonitrile whose X is a chlorine atom has the outstanding reactivity also in 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile among the formula (I) obtained using chlorine gas. For this reason, in the process [1] mentioned later, 4-phthalonitrile derivative of a formula (II), a formula (IV), or a formula (VI) can be obtained with easier and higher yield by using 4-chloro sulfonyl phthalonitrile.

[0061] Moreover, it is desirable to make it make 4-phthalonitrile derivative of a formula (VII) contact, introducing a halogen molecule into the water organic solvent containing the inside of said acid water solution, or said acid (addition). Thereby, the yield of 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile can be increased.

[0062] Although it is suitably set up neither according to 4-phthalonitrile derivative of a formula (VII), nor the class of halogen molecule and is not especially limited as amount of the halogen molecule used, it is desirable to usually consider as about 1-50 mols to one mol of 4-phthalonitrile derivatives of a formula (VII), and it is more desirable to consider as about 2-20 mols. In the amount-used range of such a halogen molecule, conversion to 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile from 4-phthalonitrile derivative of a formula (VII) can be performed more efficiently.

[0063] It is desirable for the hydrogen halide corresponding to the class of said halogen molecule besides an acetic acid, a nitric acid, and a propionic acid etc. to be mentioned, and to use at least one sort in an acetic acid and a propionic acid especially also in these, for example as an acid used for the water organic solvent containing an acid water solution or an acid. By using these acids, the solubility to the inside of the water organic solvent containing the inside of the acid water solution of 4-phthalonitrile derivative of a formula

(VII) or a halogen molecule or an acid can be raised, consequently the yield of 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile can be increased.

[0064] As a mixing ratio with this acid, water, or a water organic solvent, it is a volume ratio (capacity factor), for example, it is desirable to carry out to 1:1 to about 10:1, and it is more desirable to carry out to 3:1 to about 7:1. By making these compounding ratios into said range, the solubility to the inside of the water organic solvent containing the inside of the acid water solution of 4-phthalonitrile derivative of a formula (I) or a halogen molecule or an acid can be raised more.

[0065] As water used for the water organic solvent containing such an acid water solution or an acid, although distilled water, ion exchange water, ultrapure water, RO water, etc. are mentioned, distilled water or ion exchange water is suitably used also in this, for example.

[0066] Moreover, it is desirable for alcohols like a methanol, ethanol, and propanol, chloroform, a methylene chloride, the hydrogen halides like a carbon tetrachloride, diethylether, diisopropyl ether, a tetrahydrofuran, ether like dioxane, etc. to be mentioned for example, and to use especially also in these as an organic solvent used for a water organic solvent, combining one sort of a methanol, ethanol, chloroform, a methylene chloride, a carbon tetrachloride, and dioxane or two sorts or more.

[0067] It is desirable to use said water at this process [0-2], as opposed to one mol of 4-phthalonitrile derivatives of a formula (VII), so that it may become two-mol or more extent, and it is more desirable to use it so that it may become about 3-25 mols. If there is too little amount of the water used, many 4-phthalonitrile derivatives of an unreacted formula (VII) may remain. On the other hand, even if it makes [many] the amount of the water used exceeding said upper limit, increase of the yield of more than it and 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile cannot be expected only by the amount containing the acid water solution or acid to be used of the whole water organic solvent increasing.

[0068] Although it is suitably set up according to the class of halogen molecule etc. and is not especially limited as reaction temperature, it is desirable to consider as about -10-60 degrees C for example, and it is more desirable to consider as about 0-40 degrees C. The yield of 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile can be increased in such a temperature requirement.

[0069] Moreover, although reaction time (installation time to the inside of the water organic solvent containing the inside of said acid water solution of a halogen molecule or said acid) also changes a little with the amount of the halogen molecule used, reaction temperature, etc., it is desirable to consider as 20 minutes - about 5 hours, and it is usually more desirable to consider as about 0.5 - 3 hours. The yield of 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile can be increased in such time amount range.

[0070] [1] Next, obtain 4-phthalonitrile derivative of a formula (II), a formula (IV), and a formula (VI) from 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile by each path ** - **, respectively.

[0071] In 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile (4-phthalonitrile derivative of a formula (I)), as a halogen atom, although any, such as a chlorine atom, a fluorine atom, a bromine atom, and an iodine atom, are sufficient, it is desirable that it is especially a chlorine atom. Thereby, as mentioned above, in this process [1], the yield of 4-phthalonitrile derivative of a formula (II), a formula (IV), or a formula (VI) can be increased.

[0072] Hereafter, it explains to every each path ** - **, respectively.

In [path **] path **, 4-phthalonitrile derivative of a formula (II) is obtained by hydrolyzing 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile (4-phthalonitrile derivative of a formula (I)) under existence of an acid or alkali.

[0073] In the reaction of this path **, although an acid or alkali is not used as a catalyst and limited especially as the amount used, it is desirable to usually consider as about 0.001-0.2 mols to one mol of 4-halogenation sulfonyl phthalonitriles, and it is more desirable to consider as about 0.005-0.1 mols. In the amount-used range of such an acid or alkali, 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile can be hydrolyzed more efficiently.

[0074] Moreover, as an acid, a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, a chloric acid, a bromic acid, etc. are mentioned, and it can use combining two of one sort or sorts or more of these, for example.

[0075] On the other hand, as alkali, a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a calcium hydroxide, a magnesium hydroxide, etc. are mentioned, and it can use combining two of one sort or sorts or more of these, for example.

[0076] As a reaction solvent, the organic solvent containing various water, such as distilled water, ion exchange water, ultrapure water, and RO water, or such water can be used, for example.

[0077] Moreover, as an organic solvent used for the organic solvent containing water, it can use combining one sort in ethanol, a methanol, propanol, an acetone, a methyl ethyl ketone, diethylether, diisopropyl ether, a tetrahydrofuran, dioxane, benzene, toluene, a xylene, chloroform, dichloromethane, a trichloroethylene, a

carbon tetrachloride, etc., or two sorts or more, for example.

[0078] Furthermore, in this path **, it can also react into a reaction solvent by adding a correlation migration catalyst like sulfuric-acid hydrogen tetrabutylammonium, methyl-chloride trialkylammonium, and chlorination tetrabutyl phosphonium.

[0079] Moreover, especially as amount of the water used, although not limited, it is desirable to usually consider as about 1-10 mols to one mol of 4-halogenation sulfonyl phthalonitriles, and it is more desirable to consider as about 2-5 mols. If there is too little amount of the water used, unreacted 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile may remain mostly. On the other hand, even if it makes [many] the amount of the water used exceeding said upper limit, increase of the yield of more than it and 4-phthalonitrile derivative of a formula (II) cannot be expected.

[0080] In addition, what is necessary is just to use the excessive amount beyond said range, in using water as a reaction solvent.

[0081] Although it is suitably set up according to the class of an acid or alkali etc. and is not especially limited as temperature (reaction temperature) in a hydrolysis reaction, it is desirable to consider as about -5-70 degrees C for example, and it is more desirable to consider as about 5-30 degrees C. In such a temperature requirement, the yield of 4-phthalonitrile derivative of a formula (II) can be increased.

[0082] Moreover, although the time amount (reaction time) in a hydrolysis reaction also changes a little with the amount of an acid or the alkali used, reaction temperature, etc., it is desirable to consider as 20 minutes - about 5 hours, and it is usually more desirable to consider as about 0.5 - 3 hours. In such time amount range, the yield of 4-phthalonitrile derivative of a formula (II) can be increased.

[0083] In addition, such a hydrolysis reaction may be performed by any under ordinary pressure or pressurization.

[0084] In [path **] path **, 4-phthalonitrile derivative of a formula (IV) is obtained by making 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile (4-phthalonitrile derivative of a formula (I)), and the alkali of a formula (III) react.

[0085] In the alkali of a formula (III), and 4-phthalonitrile derivative of a formula (IV), Q expresses an alkali-metal atom, an alkaline-earth-metal atom, or the 4th ammonium, and n expresses the valence of Q.

[0086] As an alkali-metal atom, sodium, a potassium, a lithium, etc. are mentioned, for example.

[0087] As an alkaline-earth-metal atom, calcium, magnesium, etc. are mentioned, for example.

[0088] As the 4th ammonium, ammonium, monoalkyl ammonium, dialkyl ammonium, trialkylammonium, tetra-alkylammonium, mono-alkanol ammonium, JIARUKA Norian ammonium, thoria RUKANORU ammonium, tetra-alkanol ammonium, etc. are mentioned, for example.

[0089] In various alkylammonium, an alkyl group is desirable, and it considers as the thing of carbon numbers 1-4 more preferably, and in carbon numbers 1-6 and the alkylammonium which has two or more alkyl groups, even if the alkyl group is the same, they may differ. Moreover, in various alkanol ammonium, an alkanol radical is desirable, and in carbon numbers 1-6 and the alkanol ammonium which is more preferably made into the thing of carbon numbers 1-4, and has two or more alkanol radicals, even if the alkanol radical is the same, they may differ.

[0090] In addition, as a with a carbon numbers of three or more alkyl group and an alkanol radical, you may be the shape of the shape of a straight chain, and branching, and annular any.

[0091] Especially as amount of the alkali used of a formula (III), although not limited, it is desirable to consider as about 1-10 mols as opposed to one mol of 4-halogenation sulfonyl phthalonitriles, and it is more desirable to consider as about 2-7 mols. If there is too little amount of the alkali used of a formula (III), unreacted 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile may remain mostly according to the class of alkali of a formula (III) etc. On the other hand, even if it makes [many] the amount of the alkali used of a formula (III) exceeding said upper limit, increase of the yield of more than it and 4-phthalonitrile derivative of a formula (IV) cannot be expected, but the alkali of a formula (III) may become useless.

[0092] Although it will not be especially limited as a reaction solvent if the dissolution of the alkali of a formula (III) and 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile is possible, a methanol, ethanol, propanol, an acetone, a methyl ethyl ketone, diethylether, diisopropyl ether, a tetrahydrofuran, dioxane, benzene, toluene, a xylene, chloroform, dichloromethane, a trichloroethylene, a carbon tetrachloride, etc. are mentioned, and it can use combining 1 of sorts of these, and two sorts or more, for example.

[0093] Moreover, it is desirable to perform the reaction of this path ** under existence of water, and it can also react by adding a correlation migration catalyst like sulfuric-acid hydrogen tetrabutylammonium, methyl-chloride trialkylammonium, and chlorination tetrabutyl phosphonium. The reaction of 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile and the alkali of a formula (III) advances more efficiently by this,

consequently 4-phthalonitrile derivative of a formula (IV) can be compounded more in a short time (manufacture).

[0094] Although it is suitably set up according to the class of alkali of a formula (III) etc. and is not especially limited as reaction temperature, it is desirable to consider as about -5-70 degrees C for example, and it is more desirable to consider as about 5-40 degrees C. In such a temperature requirement, the yield of 4-phthalonitrile derivative of a formula (IV) can be increased.

[0095] Moreover, although reaction time also changes a little with the amount of the alkali used of a formula (III), reaction temperature, etc., it is desirable to consider as about 0.5 - 7 hours, and it is usually more desirable to consider as about 1 - 5 hours. In such time amount range, the yield of 4-phthalonitrile derivative of a formula (IV) can be increased.

[0096] In [path **] path **, 4-phthalonitrile derivative of a formula (VI) is obtained by making 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile (4-phthalonitrile derivative of a formula (I)), and the alkali of a formula (V) react.

[0097] In the alkali of a formula (V), and 4-phthalonitrile derivative of a formula (VI), L1 and L2 express independently a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-4, respectively.

[0098] In addition, as an alkyl group of carbon numbers 3 and 4, you may be the shape of the shape of a straight chain, and branching, and annular any.

[0099] Especially as amount of the alkali used of a formula (V), although not limited, it is desirable to consider as about 10-60 mols as opposed to one mol of 4-halogenation sulfonyl phthalonitriles, and it is more desirable to consider as about 20-50 mols. If there is too little amount of the alkali used of a formula (V), unreacted 4-halogenation sulfonyl phthalonitrile may remain mostly according to the class of alkali of a formula (V) etc. On the other hand, even if it makes [many] the amount of the alkali used of a formula (V) exceeding said upper limit, increase of the yield of more than it and 4-phthalonitrile derivative of a formula (VI) cannot be expected, but the alkali of a formula (V) may become useless.

[0100] In addition, when using the alkali of the formula (V) of a liquid in ordinary temperature, the alkali of a formula (V) itself can also be made to serve as a reaction solvent using the excessive amount beyond said range.

[0101] Moreover, as a reaction solvent, can use the alkali of the formula (V) of a liquid in said ordinary temperature, and also For example, distilled water, ion exchange water, ultrapure water, various water like RO water, a methanol, Ethanol, propanol, an acetone, a methyl ethyl ketone, diethylether, Various organic solvents, such as diisopropyl ether, a tetrahydrofuran, dioxane, benzene, toluene, a xylene, chloroform, dichloromethane, a trichloroethylene, and a carbon tetrachloride, are mentioned, and it can use combining 1 of sorts of these, and two sorts or more.

[0102] Although it is suitably set up according to the class of alkali of a formula (V) etc. and is not especially limited as reaction temperature, it is desirable to consider as about -5-70 degrees C for example, and it is more desirable to consider as about 5-40 degrees C. In such a temperature requirement, the yield of 4-phthalonitrile derivative of a formula (VI) can be increased.

[0103] Moreover, although reaction time also changes a little with the amount of the alkali used of a formula (V), reaction temperature, etc., it is desirable to consider as about 1 - 24 hours, and it is usually more desirable to consider as about 3 - 15 hours. In such time amount range, the yield of 4-phthalonitrile derivative of a formula (VI) can be increased.

[0104] 4-phthalonitrile derivative of a formula (II), a formula (IV), or a formula (VI) is compounded through an above process [0] and above [1], respectively (manufacture).

[0105] In addition, in said each process [0] and [1], after-treatment actuation of an extract, washing, recrystallization, etc. may be made to perform purification and/or isolation of each compound, respectively. Moreover, each compound (compost) obtained in said process [0-1] and [0-2] omits such after-treatment actuation if needed, and you may make it present degree process with it as it is.

[0106] 4-phthalonitrile derivative of the formula (II) compounded by this invention (manufacture), a formula (IV), and a formula (VI) is a compound useful as a raw material of a phthalocyanine compound, respectively. The phthalocyanine compound (coloring matter) manufactured using these 4-phthalonitrile derivatives is extremely excellent in various properties, such as solubility to near infrared ray absorbing power and various organic solvents, and weatherability. Especially the property of such a phthalocyanine compound is characterized by introducing into the location of the 4th place of the benzene ring a substituent which was mentioned above.

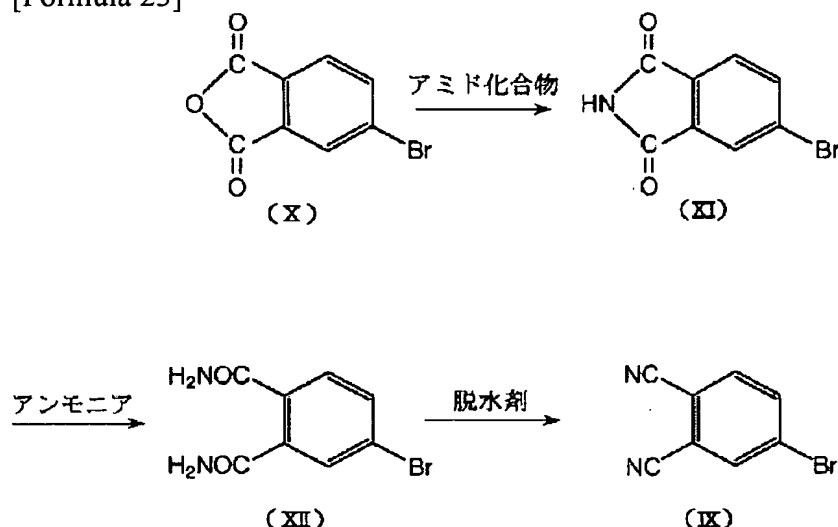
[0107] Moreover, the application of these 4-phthalonitrile derivatives does not stop at this, for example, is a compound very useful also as a raw material of various compounds, such as drugs and liquid crystal.

[0108] Now, an example of the manufacture approach of 4-BUROMO phthalonitrile of said formula (IX) is explained below.

[0109] This 4-BUROMO phthalonitrile can be manufactured from 4-BUROMO phthalic anhydride according to the scheme of the following-izing 23.

[0110]

[Formula 23]



[0111] According to this manufacture approach, 4-BUROMO phthalonitrile can be manufactured with easy and high yield.

[0112] [2-0] Prepare 4-BUROMO phthalic anhydride of a formula (X) first. This 4-BUROMO phthalic anhydride is a comparatively easy and cheaply available compound. For this reason, 4-phthalonitrile derivative of 4-BUROMO phthalonitrile as a result a formula (I), a formula (II), a formula (IV), a formula (VI), and a formula (VII) can also be manufactured comparatively cheaply by using 4-BUROMO phthalic anhydride.

[0113] [2-1] Subsequently, obtain 4-BUROMO phthalimide of a formula (XI) by making 4-BUROMO phthalic anhydride and an amide compound react.

[0114] Here, by the approach of starting, although you may compound by the approach of heating 4-BUROMO phthalic anhydride in an ammonia air current, since ammonia gas is used for 4-BUROMO phthalimide, the actuation not only becomes very complicated, but it must pay careful attention to advancing actuation to insurance. Since the amide compound itself is used as a reaction solvent or it is only sufficient to add an amide compound to a reaction solvent (dissolution) so that it may mention later by using an amide compound compared with this, there are easier and an advantage that it can carry out to insurance, about the actuation.

[0115] It is desirable for a formamide, a urea, an ammonium carbonate, etc. to be mentioned and to use a formamide especially also in these as such an amide compound, for example.

[0116] A formamide is a liquid in ordinary temperature and itself can be used for it as a reaction solvent. That is, 4-BUROMO phthalic anhydride can be added in a formamide (dissolution), and these can be made to react. Thereby, separately, since it is not necessary to use a reaction solvent, there is an advantage that reduction of the time and effort in composition (manufacture) of 4-BUROMO phthalonitrile and cost can be aimed at.

[0117] Especially as amount of the amide compound used, although not limited, it is desirable to consider as about 1-10 mols as opposed to one mol of 4-BUROMO phthalic anhydride, and it is more desirable to consider as about 1.5-3 mols. If there is too little amount of the amide compound used, unreacted 4-BUROMO phthalic anhydride may remain mostly according to the class of amide compound etc. On the other hand, even if it makes [many] the amount of the amide compound used exceeding said upper limit, increase of the yield of more than it and 4-BUROMO phthalimide cannot be expected, but an amide compound may become useless.

[0118] In addition, what is necessary is just to use the excessive amount beyond said range, in making the amide compound itself serve as a reaction solvent.

[0119] Moreover, as a reaction solvent, a formamide (it is the amide compound of a liquid at ordinary

temperature) can be used, and also for example, benzene, toluene, a xylene, the aromatic hydrocarbon like a bromobenzene, a tetrahydrofuran, ether like dioxane, etc. are mentioned, and it can use combining 1 of sorts of these, and two sorts or more.

[0120] Although it is suitably set up according to the class of amide compound etc. and is not especially limited as reaction temperature, it is desirable to consider as about 60-200 degrees C for example, and it is more desirable to consider as about 90-160 degrees C. The yield of 4-BUROMO phthalimide can be increased in such a temperature requirement.

[0121] Moreover, although reaction time also changes a little with the amount of the amide compound used, reaction temperature, etc., it is desirable to consider as about 1 - 8 hours, and it is usually more desirable to consider as about 2 - 6 hours. The yield of 4-BUROMO phthalimide can be increased in such time amount range.

[0122] [2-2] Subsequently, obtain 4-BUROMO phthalamide of a formula (XII) by making 4-BUROMO phthalimide and ammonia react.

[0123] These are made to react to it at the reaction of this process, adding 4-BUROMO phthalimide to the ammonia liquor which dissolved ammonia in the solvent.

[0124] As a solvent which dissolves ammonia, for example, alcohols like distilled water, ion exchange water, ultrapure water, various water like RO water, a methanol, ethanol, and propanol, an acetone, a methyl ethyl ketone, ethyl acetate, a tetrahydrofuran, dimethylformamide, various organic solvents like dimethyl sulfoxide, etc. are mentioned, and it can use combining 1 of sorts of these, and two sorts or more.

[0125] Especially as amount of the ammonia used, although not limited, it is desirable to consider as about 5-50 mols as opposed to one mol of 4-BUROMO phthalimides, and it is more desirable to consider as about 10-20 mols. If there is too little amount of the ammonia used, many unreacted 4-BUROMO phthalimides may remain. On the other hand, even if it makes [many] the amount of the ammonia used exceeding said upper limit, increase of the yield of more than it and 4-BUROMO phthalamide cannot be expected.

[0126] Especially as reaction temperature, although not limited, it is desirable to consider as about -10-60 degrees C for example, and it is more desirable to consider as about 0-20 degrees C. The yield of 4-BUROMO phthalamide can be increased in such a temperature requirement.

[0127] Moreover, although reaction time also changes a little with the amount of the ammonia used, reaction temperature, etc., it is desirable to consider as about 1 - 24 hours, and it is usually more desirable to consider as about 3 - 10 hours. The yield of 4-BUROMO phthalamide can be increased in such time amount range.

[0128] [2-3] Subsequently, obtain 4-BUROMO phthalonitrile of a formula (IX) by processing 4-BUROMO phthalamide with a dehydrating agent.

[0129] It is desirable for a thionyl chloride, a phosphorus pentaoxide, phosphorus oxychloride, phlyphosphate, triphenyl phosphine, a phosgene, an acetic anhydride, benzenesulphonyl chloride, etc. to be mentioned, and to use at least one sort in a thionyl chloride, a phosphorus pentaoxide, phosphorus oxychloride, phlyphosphate, triphenyl phosphine, and a phosgene especially also in these as this dehydrating agent, for example. By using these dehydrating agents, there is an advantage that it can react with sufficient yield under comparatively mild conditions.

[0130] Especially as amount of the dehydrating agent used, although not limited, it is desirable to consider as about 1-10 mols as opposed to one mol of 4-BUROMO phthalamide, and it is more desirable to consider as about 2-4 mols. If there is too little amount of the dehydrating agent used, unreacted 4-BUROMO phthalamide may remain mostly. On the other hand, even if it makes [many] the amount of the ammonia used exceeding said upper limit, increase of the yield of more than it and 4-BUROMO phthalonitrile cannot be expected, but a dehydrating agent may become useless.

[0131] In addition, when using the dehydrating agent of a liquid in ordinary temperature, the dehydrating agent itself can also be made to serve as a reaction solvent using the excessive amount beyond said range.

[0132] Moreover, as a reaction solvent, can use the dehydrating agent of a liquid in said ordinary temperature, and also For example, the halogenated hydrocarbon like a methylene chloride, chloroform, 1,2-dichloroethane, and 1,1,2,2-tetrachloroethane n-hexane, the petroleum ether, toluene, benzene, and the hydrocarbons like a xylene The ketones like an acetone, a methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone Ethyl acetate, the ester like methyl acetate, diethylether, diisopropyl ether, A tetrahydrofuran, ether like dioxane, an acetonitrile, The nitril like propionitrile, dimethylformamide, dimethylacetamide, Various organic solvents, such as hexamethylphosphoric triamide, dimethyl sulfoxide, a sulfolane, dimethoxyethane, N-methyl pyrrolidone, and 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, are mentioned, and it can use combining 1 of sorts of these, and two sorts or more.

[0133] Especially as processing temperature, although not limited, it is desirable to consider as about -10-60

degrees C for example, and it is more desirable to consider as about 0-20 degrees C. The yield of 4-BUROMO phthalonitrile can be increased in such a temperature requirement.

[0134] In addition, you may make it keep processing temperature constant in said temperature requirement, and may make it change it if needed.

[0135] Moreover, although the processing time also changes a little with the amount of the dehydrating agent used, processing temperature, etc., it is desirable to consider as about 0.5 - 8 hours, and it is usually more desirable to consider as about 1 - 5 hours. The yield of 4-BUROMO phthalonitrile can be increased in such time amount range.

[0136] The above processes [2-1] 4-BUROMO phthalonitrile is compounded through - [2-3] (manufacture).

[0137] In addition, in each process [2-1] - [2-3], after-treatment actuation of an extract, washing, recrystallization, etc. may be made to perform purification and/or isolation of each compound, respectively. Moreover, each compound (compost) obtained in each process [2-1] - [2-3] omits such after-treatment actuation if needed, and you may make it present degree process with it as it is.

[0138] As mentioned above, although explained based on the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative of this invention, and the operation gestalt of 4-phthalonitrile derivative, this invention is not limited to this.

[0139] For example, you may make it add the process of arbitration in this invention if needed.

[0140] In addition, the manufacture approach of 4-phthalonitrile derivative of this invention is applicable also to composition of for example, 3-phthalonitrile derivative, the phthalonitrile derivative which has a substituent in two or more locations.

[0141]

[Example] Next, the concrete example of this invention is explained.

[0142] (Example 1) <0> 4-BUROMO phthalonitrile was obtained as follows first.

[0143] <0-1> 90.8g (0.4 mols) of 4-BUROMO phthalic anhydride was added to formamide 450g (ten mols), it was kept at 120-130 degrees C, and was stirred for 3 hours.

[0144] After reaction termination, after cooling reaction mixture to a room temperature, the crystal which 400-mL(s)-added the methanol to this reaction mixture, and deposited was carried out the ** exception. After a small amount of methanol washed the obtained crystal, the air dried of it was carried out overnight.

[0145] This obtained the white crystal of 76.9g 4-BUROMO phthalimide (235-236 degree C of mp(s)).

[0146] <0-2> Next, it added to 28% aqueous ammonia solution 400mL small quantity every, having cooled this 4-BUROMO phthalimide 76.9g (0.34 mols), and keeping at -5-0 degree C. Then, it stirred under the room temperature overnight (8 hours).

[0147] After carrying out the depositing crystal a ** exception and washing it in order of distilled water and a methanol after reaction termination, it was made to dry using an infrared lamp under reduced pressure.

[0148] This obtained the white solid-state of 74.5g 4-BUROMO phthalamide (209-210 degree C (dec.) of mp(s)).

[0149] <0-3> Next, it was dropped at it, having applied [91.2g (0.77 mols)] it to dimethylformamide (DMF) 360mL kept at 5-10 degrees C under ice-cooling for 30 minutes, and stirred at this temperature for 1 hour.

[0150] Subsequently, it added to this solution small quantity every, having cooled 4-BUROMO phthalamide 74.5g (0.31 mols), and keeping at 0-5 degrees C. Then, it kept at 5-10 degrees C, stirred for 1 hour, and stirred under the room temperature further for 2 hours.

[0151] After pouring reaction mixture into iced water after reaction termination, carrying out the depositing crystal the ** exception and distilled water's washing, it was air-dry under the room temperature.

[0152] Recrystallization actuation from toluene and n-hexane was performed to the obtained crystal.

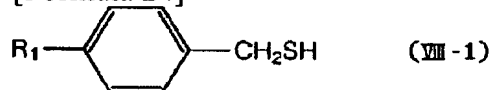
[0153] This obtained the white crystal of 60.0g 4-BUROMO phthalonitrile (139-143 degree C of mp(s)).

[0154] <0-4> Next, 4-BUROMO phthalonitrile 33.5g (0.16 mols) was dissolved in dimethylformamide (DMF) 325mL.

[0155] Subsequently, 44.8g (0.32 mols) of potassium carbonate and benzyl mercaptan 20.1g (0.16 mols) of the following type (VIII-1) [the inside of a formula (VIII-1) and R1=H] were added to this solution.

[0156]

[Formula 24]



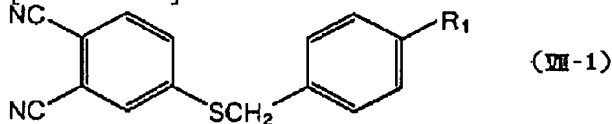
[0157] This mixture was heated, and after keeping at 70-80 degrees C and stirring for 3 hours, it cooled to the room temperature.

[0158] Then, after pouring reaction mixture into iced water, carrying out the depositing crystal the ** exception and distilled water's washing this crystal, ventilation desiccation was carried out at 50 degrees C. Furthermore, recrystallization actuation from toluene was performed to the obtained crystal.

[0159] This obtained 4-benzyl thio phthalonitrile 34.3g of the following formula (VII-1) [the inside of a formula (VII-1), and R₁=H] as a white crystal (139.5-141 degree C of mp(s)).

[0160]

[Formula 25]



[0161] <0-5> Next, 4-benzyl thio phthalonitrile 25.0g (0.10 mols) was added to acetic-acid water-solution 250mL (acetic-acid 210mL+ water 40mL), and it cooled at 5-10 degrees C by the iced water bath.

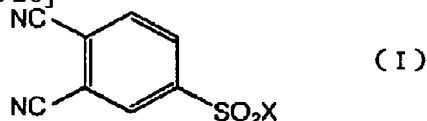
[0162] Chlorine gas 22.5g (0.32 mols) was introduced into it over 1 hour, maintaining this temperature in this solution, and it stirred at this temperature after introductory termination for 1 hour. After pouring this reaction mixture into iced water and stirring it for about 1 hour, the depositing crystal was carried out the ** exception.

[0163] After washing the obtained crystal in order of water and isopropyl alcohol, ventilation desiccation of it was carried out at 40 degrees C.

[0164] thereby -- the following formula -- 4-chloro sulfonyl phthalonitrile 16.6g of (I [the inside of a formula (I) and X=Cl]) was obtained as a white crystal.

[0165]

[Formula 26]



[0166] The analytical data based on NMR and mass analysis of this 4-chloro sulfonyl phthalonitrile are shown below.

[0167] 1 H-NMR(CDCl₃): 8.48(d), 8.42 (dd), 8.16 (d)

MS(m/e):226(M⁺)

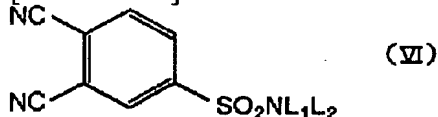
[0168] <1> Next, it kept at 5-10 degrees C under ice-cooling to 28% aqueous ammonia solution 40mL, and 4-chloro sulfonyl phthalonitrile 4.1g (18mmol) was added small quantity every. It stirred under the room temperature after addition termination overnight (8 hours).

[0169] Subsequently, again, it cooled at 5-10 degrees C under iced water, concentrated hydrochloric acid was dropped, and pH was adjusted to 1-2. After it carried out the depositing crystal the ** exception and distilled water washed, ventilation desiccation was carried out at 50 degrees C. Recrystallization actuation from distilled water was performed to the obtained solid-state.

[0170] thereby -- the following formula -- 4-sulfonamide phthalonitrile 2.6g of (VI [the inside of a formula (VI) and L₁=L₂=H]) was obtained as a light yellow solid-state (187-188.5 degree C of mp(s)).

[0171]

[Formula 27]



[0172] In addition, the yield from 4-chloro sulfonyl phthalonitrile of 4-sulfonamide phthalonitrile was 69%.

[0173] (Example 2) 4-sulfonamide phthalonitrile was compounded like said example 1 except having changed the reaction condition in said process <1>, as shown below.

[0174] In said process <1>, after adding 4-chloro sulfonyl phthalonitrile to aqueous ammonia, it stirred at -5-0 degree C for 16 hours.

[0175] In addition, the yield from 4-chloro sulfonyl phthalonitrile of 4-sulfonamide phthalonitrile was 59%.

[0176] (Example 3) said process <0-5> -- setting -- chlorine gas -- instead of -- bromine liquid -- using -- bromine liquid -- an acetic-acid water solution -- having been dropped -- things -- except -- said example 1 -- the same -- carrying out -- said formula -- 4-BUROMO sulfonyl phthalonitrile of (I [the inside of a formula (I) and X=Br]) was compounded.

[0177] 4-sulfonamide phthalonitrile was compounded like said example 1 using this 4-BUROMO sulfonyl phthalonitrile.

[0178] In addition, the yield from 4-BUROMO sulfonyl phthalonitrile of 4-sulfonamide phthalonitrile was 62%.

[0179] (Example 4) said process <0-5> -- setting -- chlorine gas -- instead of -- iodine liquid -- using -- a reaction condition -- as follows -- having changed -- except -- said example 1 -- the same -- carrying out -- said formula -- 4-iodine sulfonyl phthalonitrile of (I [the inside of a formula (I) and X=I]) was compounded.

[0180] In said process <0-5>, 4-benzyl thio phthalonitrile was added to the acetic-acid water solution, and was heated at 35-40 degrees C. Maintaining this temperature for iodine liquid in this solution, it was dropped over 3 hours and stirred at this temperature after addition termination in it for 1 hour.

[0181] 4-sulfonamide phthalonitrile was compounded like said example 1 using this 4-iodine sulfonyl phthalonitrile.

[0182] In addition, the yield from 4-iodine sulfonyl phthalonitrile of 4-sulfonamide phthalonitrile was 60%.

[0183] (Example 5) said process <1> -- setting -- an aqueous ammonia solution -- instead of -- 75% dimethylamine water solution 40 -- except for having used mL -- said example 1 -- the same -- carrying out -- said formula -- 4-sulfone dimethyl amide phthalonitrile of (VI [the inside of a formula (VI) and L1=L2=CH3]) was compounded.

[0184] In addition, the yield from 4-chloro sulfonyl phthalonitrile of 4-sulfone dimethyl amide phthalonitrile was 71%.

[0185] (Example 6) 4-chloro sulfonyl phthalonitrile was compounded like said example 1.

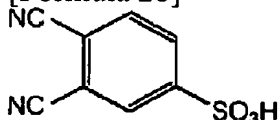
[0186] This 4-chloro sulfonyl phthalonitrile 4.1g (18mmol) was added to 0.01M hydrochloric-acid water-solution 50mL small quantity every. It stirred at 5-10 degrees C under ordinary pressure after addition termination for 2 hours.

[0187] The specified substance was extracted from saturation sodium chloride water-solution 50mL and dichloromethane 100mL after reaction termination, and the organic layer was condensed under reduced pressure.

[0188] This obtained 3 of the following type (II), and 2.6g of 4-dicyano benzenesulfonic acid as a white solid-state.

[0189]

[Formula 28]



(II)

[0190] In addition, the yield from 4-chloro sulfonyl phthalonitrile of 3 and 4-dicyano benzenesulfonic acid was 69%.

[0191] (Example 7) 3 and 4-dicyano benzenesulfonic acid was compounded like said example 6 except having changed the reaction condition, as shown below.

[0192] 4-chloro sulfonyl phthalonitrile was added to the hydrochloric-acid water solution small quantity every, and it stirred at 45-50 degrees C under ordinary pressure after addition termination for 4 hours.

[0193] In addition, the yield from 4-chloro sulfonyl phthalonitrile of 3 and 4-dicyano benzenesulfonic acid was 62%.

[0194] (Example 8) 4-chloro sulfonyl phthalonitrile was compounded like said example 1.

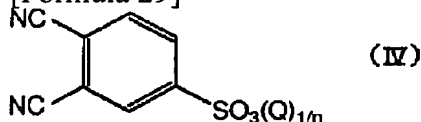
[0195] This 4-chloro sulfonyl phthalonitrile 4.1g (18mmol) was added to 1.0M sodium-hydroxide water-solution 40mL small quantity every. It stirred at 5-15 degrees C after addition termination for 4 hours.

[0196] The specified substance was extracted from saturation sodium chloride water-solution 50mL and dichloromethane 100mL after reaction termination, and the organic layer was condensed under reduced pressure.

[0197] thereby -- the following formula -- 3 of (IV [inside [of a formula (IV)], Q=Na, n= 1]) and 4-dicyano benzenesulfonic acid sodium 2.9g was obtained as a white solid-state.

[0198]

[Formula 29]



[0199] In addition, the yield from 4-chloro sulfonyl phthalonitrile of 3 and 4-dicyano benzenesulfonic acid sodium was 73%.

[0200] (Example 9) 3 and 4-dicyano benzenesulfonic acid sodium was compounded like said example 8 except having changed the reaction condition, as shown below.

[0201] 4-chloro sulfonyl phthalonitrile was added to the hydrochloric-acid water solution small quantity every, and it stirred at 50-60 degrees C under ordinary pressure after addition termination for 6 hours.

[0202] In addition, the yield from 4-chloro sulfonyl phthalonitrile of 3 and 4-dicyano benzenesulfonic acid sodium was 65%.

[0203] (Example 10) Instead of the sodium-hydroxide water solution, the same actuation as said example 8 was performed except having used 0.5M calcium-hydroxide water-solution 40mL.

[0204] thereby -- said formula -- 3 of (IV [inside [of a formula (IV)], Q=calcium, n= 2]) and 4-dicyano benzenesulfonic acid calcium 2.7g was obtained as a white solid-state.

[0205] In addition, the yield from 4-chloro sulfonyl phthalonitrile of 3 and 4-dicyano benzenesulfonic acid calcium was 70%.

[0206] (Example 11) Instead of the sodium-hydroxide water solution, the same actuation as said example 8 was performed except having used 1.0M ammonium hydroxide water-solution 50mL.

[0207] thereby -- said formula -- 3 of (IV [inside [of a formula (IV)], Q=NH₄, n= 1]) and 4-dicyano benzenesulfonic acid ammonium 2.8g was obtained as a white solid-state.

[0208] In addition, the yield from 4-chloro sulfonyl phthalonitrile of 3 and 4-dicyano benzenesulfonic acid ammonium was 68%.

[0209] (Example 12) Instead of the sodium-hydroxide water solution, the same actuation as said example 8 was performed except having used 1.0M hydroxylation triethyl ammonium water-solution 50mL.

[0210] thereby -- said formula -- 3 of (IV [inside [of a formula (IV)], Q=(CH₃CH₂)₃NH, n= 1]) and 4-dicyano benzenesulfonic acid triethyl ammonium 3.8g was obtained as a light yellow solid-state.

[0211] In addition, the yield from 4-chloro sulfonyl phthalonitrile of 3 and 4-dicyano benzenesulfonic acid triethyl ammonium was 71%.

[0212] (Example 13) Instead of the sodium-hydroxide water solution, the same actuation as said example 8 was performed except having used 1.0M hydroxylation triethanol ammonium water-solution 50mL.

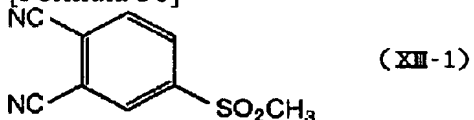
[0213] thereby -- said formula -- 3 of (IV [inside [of a formula (IV)], Q=(HOCH₂CH₂)₃NH, n= 1]) and 4-dicyano benzenesulfonic acid triethanol ammonium 4.5g was obtained as a light yellow solid-state.

[0214] In addition, the yield from 4-chloro sulfonyl phthalonitrile of 3 and 4-dicyano benzenesulfonic acid triethanol ammonium was 73%.

[0215] (Example 1 of a comparison) In said process <1>, although composition of 4-sulfonamide phthalonitrile was tried like said example 1 except having used 4-mesyl phthalonitrile of the following type (XIII-1) instead of 4-chloro sulfonyl phthalonitrile, 4-sulfonamide phthalonitrile was not obtained.

[0216]

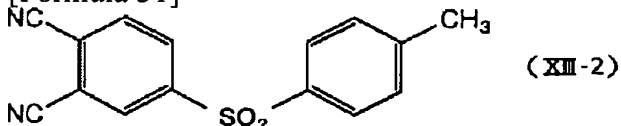
[Formula 30]



[0217] (Example 2 of a comparison) In said process <1>, although composition of 4-sulfonamide phthalonitrile was tried like said example 1 except having used 4-tosyl phthalonitrile of the following type (XIII-2) instead of 4-chloro sulfonyl phthalonitrile, 4-sulfonamide phthalonitrile was not obtained.

[0218]

[Formula 31]



[0219]

[Effect of the Invention] As stated above, according to this invention, 4-phthalonitrile derivative can be manufactured with easy and high yield.

[0220] Moreover, the yield of 4-phthalonitrile derivative can be raised more by choosing suitably the class, reaction temperature, and reaction time of the starting material used for a reaction.

[0221] Furthermore, said effectiveness can be further raised compounding 4-phthalonitrile derivative (4-halogenation sulfonyl phthalonitrile) shown by the formula (I) which is starting material from 4-BUROMO phthalonitrile (manufacture), and by compounding this 4-BUROMO phthalonitrile from 4-BUROMO phthalic anhydride (manufacture).

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-55335

(P2003-55335A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003. 2. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 7 C 303/02		C 0 7 C 303/02	4 H 0 0 6
303/22		303/22	4 H 0 3 9
303/38		303/38	
309/57		309/57	
311/16		311/16	

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-248227(P2001-248227)

(22) 出願日 平成13年8月17日 (2001. 8. 17)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 寺尾 幸一

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100091292

弁理士 増田 達哉 (外1名)

Fターム (参考) 4H006 AA01 AA02 AB76 AB84 AB92

AC54 AC61 BA28 BA29 BA66

BA69 BB31 BC10 BC19 BD70

BE10 BE11 BE14 BE60

4H039 CA80 CE20

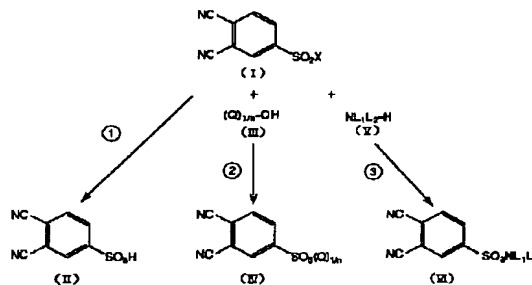
(54) 【発明の名称】 4-フタロニトリル誘導体の製造方法および4-フタロニトリル誘導体

(57) 【要約】

【課題】 4-フタロニトリル誘導体を、容易かつ高い収率で得ること（合成すること）ができる製造方法、および、この製造方法により製造された4-フタロニトリル誘導体を提供すること。

【解決手段】 本発明の4-フタロニトリル誘導体の製造方法は、下記化21に示すように、式(I)の4-フタロニトリル誘導体から、式(II)、式(IV)あるいは式(VI)の4-フタロニトリル誘導体を得るものである。経路①によれば、酸またはアルカリの存在下で、加水分解することにより式(II)を、経路②によれば、式(II I)のアルカリと反応させることにより式(IV)を、経路③によれば、式(V)のアルカリと反応させることにより式(VI)を、それぞれ得ることができる。

【化21】

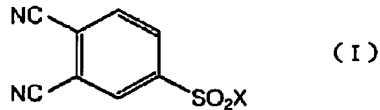


1

【特許請求の範囲】

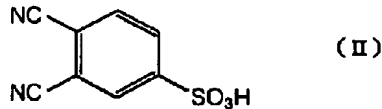
【請求項 1】 下記式 (I)

【化 1】



【式 (I) 中、X は、ハロゲン原子を表す。】で示される 4-フタロニトリル誘導体を、酸またはアルカリの存在下で、加水分解することにより、下記式 (II)

【化 2】



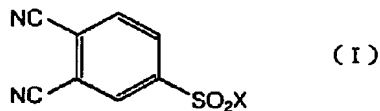
で示される 4-フタロニトリル誘導体を得ることを特徴とする 4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【請求項 2】 前記式 (I) で示される 4-フタロニトリル誘導体の加水分解反応における温度は、 $-5 \sim 70^{\circ}\text{C}$ である請求項 1 に記載の 4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【請求項 3】 前記式 (I) で示される 4-フタロニトリル誘導体の加水分解反応における時間は、20 分～5 時間である請求項 1 または 2 に記載の 4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【請求項 4】 下記式 (I)

【化 3】

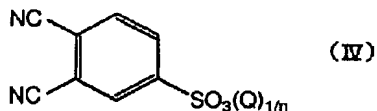


【式 (I) 中、X は、ハロゲン原子を表す。】で示される 4-フタロニトリル誘導体と、下記式 (III) で示されるアルカリとを反応させ、下記式 (IV) で示される 4-フタロニトリル誘導体を得ることを特徴とする 4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【化 4】



【化 5】



【式 (III)、式 (IV) 中、Q は、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子または第 4 アンモニウムを表し、n は、Q の価数を表す。】

【請求項 5】 前記式 (I) で示される 4-フタロニトリル誘導体と、前記式 (III) で示されるアルカリとの反応温度は、 $-5 \sim 70^{\circ}\text{C}$ である請求項 4 に記載の 4-

2

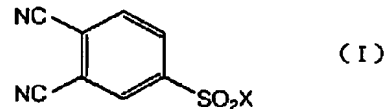
フタロニトリル誘導体の製造方法。

【請求項 6】 前記式 (I) で示される 4-フタロニトリル誘導体と、前記式 (III) で示されるアルカリとの反応時間は、0.5～7 時間である請求項 4 または 5 に記載の 4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【請求項 7】 前記式 (I) で示される 4-フタロニトリル誘導体と、前記式 (III) で示されるアルカリとの反応は、水の存在下で行なわれる請求項 4 ないし 6 のいずれかに記載の 4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

10 【請求項 8】 下記式 (I)

【化 6】

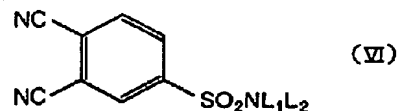


【式 (I) 中、X は、ハロゲン原子を表す。】で示される 4-フタロニトリル誘導体と、下記式 (V) で示されるアルカリとを反応させ、下記式 (VI) で示される 4-フタロニトリル誘導体を得ることを特徴とする 4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【化 7】



【化 8】



30 【式 (V)、式 (VI) 中、 L_1 および L_2 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基を表す。】

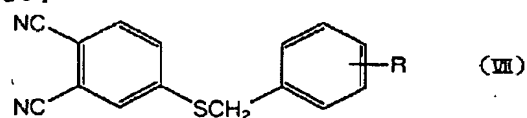
【請求項 9】 前記式 (I) で示される 4-フタロニトリル誘導体と、前記式 (V) で示されるアルカリとの反応温度は、 $-5 \sim 70^{\circ}\text{C}$ である請求項 8 に記載の 4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【請求項 10】 前記式 (I) で示される 4-フタロニトリル誘導体と、前記式 (V) で示されるアルカリとの反応時間は、1～24 時間である請求項 8 または 9 に記載の 4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

40 【請求項 11】 前記ハロゲン原子は、塩素原子である請求項 1 ないし 10 のいずれかに記載の 4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【請求項 12】 前記式 (I) で示される 4-フタロニトリル誘導体は、酸水溶液中または酸を含む含水有機溶媒中で、下記式 (VII)

【化 9】



〔式(VII)中、Rは、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。〕で示される4-フタロニトリル誘導体と、ハロゲン分子とを接触させることにより反応させ、これにより得られたものである請求項1ないし11のいずれかに記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

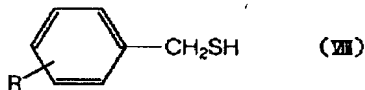
【請求項13】 前記ハロゲン分子を前記酸水溶液中または前記酸を含む含水有機溶媒中に添加しつつ、前記式(VII)で示される4-フタロニトリル誘導体と接触させる請求項12に記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【請求項14】 前記酸は、酢酸、プロピオン酸のうちの少なくとも1種である請求項12または13に記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【請求項15】 前記酸を含む含水有機溶媒に用いられる有機溶媒は、メタノール、エタノール、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、ジオキサンのうちの少なくとも1種である請求項12ないし14のいずれかに記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【請求項16】 前記式(VII)で示される4-フタロニトリル誘導体は、アルカリ存在下で、4-ブロモフタロニトリルと、下記式(VIII)で示されるベンジルメルカプタン誘導体とを反応させることにより得られたものである請求項12ないし15のいずれかに記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

〔化10〕



〔式(VIII)中、Rは、前記式(VII)と同様の置換基を表す。〕

【請求項17】 前記ベンジルメルカプタン誘導体は、置換基Rをベンゼン環の4位の位置に有する請求項16に記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【請求項18】 前記アルカリは、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水素化ナトリウム、ビリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネンのうちの少なくとも1種である請求項16または17に記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【請求項19】 前記4-ブロモフタロニトリルは、4-ブロモ無水フタル酸から得られたものである請求項16ないし18のいずれかに記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【請求項20】 前記4-ブロモフタロニトリルは、4-ブロモ無水フタル酸とアミド化合物とを反応させ、4-ブロモフタルイミドを得、次いで、前記4-ブロモフタルイミドとアンモニアとを反応させ、4-ブロモフタルアミドを得、その後、前記4-ブロモフタルアミドを脱水剤で処理することにより得られたものである請求項

16ないし19のいずれかに記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【請求項21】 前記アミド化合物は、ホルムアミドである請求項20に記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【請求項22】 前記脱水剤は、塩化チオニル、五酸化リン、オキシ塩化リン、ポリリン酸エステル、トリフェニルホスフィン、ホスゲンのうちの少なくとも1種である請求項20または21に記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【請求項23】 請求項1ないし22のいずれかに記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法により製造されたことを特徴とする4-フタロニトリル誘導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、4-フタロニトリル誘導体の製造方法および4-フタロニトリル誘導体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、プリンター用インク材料や、光情報記録媒体における記録材料等としてフタロシアニン化合物が、広く用いられている。

【0003】このフタロシアニン化合物は、通常、フタロニトリル誘導体、無水フタル酸誘導体や1, 3-ジイミノイソインドリン誘導体等を用いて、その合成(製造)が行なわれている。

【0004】そして、フタロシアニン化合物においては、例えば、近赤外線吸収能、各種有機溶媒への溶解性、耐候性等の特性を向上させる観点から、フタロシアニン骨格のベンゼン環に対して置換基を導入することが行なわれている。この場合、フタロニトリルや無水フタル酸のベンゼン環に対して置換基を導入しておき、かかるフタロニトリル誘導体や無水フタル酸誘導体を用いて、対応するフタロシアニン化合物が合成されている。

【0005】このようなフタロニトリル誘導体や無水フタル酸誘導体を合成する場合には、例えば、フタロニトリルのニトロ化体を出発物質として使用し、アミノ基のジアゾ化反応等を経由して置換基を導入する方法や、無水フタル酸を濃硫酸によりスルホン化体とし、かかる無水フタル酸のスルホン化体を経由する方法等が用いられている。

【0006】しかしながら、フタロニトリルのニトロ化体を出発物質(合成中間体)とする製造方法では、製造工程数が多く、目的とする置換基を位置選択的に導入することが容易ではなく、収率も低い。また、無水フタル酸のスルホン化体を経由する製造方法では、濃硫酸によるスルホン化の工程において、位置選択的にスルホン基を導入することができず、すなわち、異性体が混在してしまい、純度が低くなる。したがって、最終的に得られるフタロシアニン化合物も、収率が低かったり、異性体

の混合物となってしまったりする。

【0007】フタロシアン化合物において、異性体が混在した場合、分子同士の積層が効率よくならず、特に、近赤外線吸収能の向上を図ることができないという問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、フタロシアン化合物の前記特性（特に、近赤外線吸収能）を向上させるためには、フタロシアン骨格の対称的な位置に置換基を導入するのが有効であると考え、種々の検討を重ねた結果、特に、4-フタロニトリル誘導体から得られたフタロシアン化合物が、近赤外線吸収能、各種有機溶媒への溶解性および耐候性に優れることを見出した。

【0009】しかしながら、前述したように、従来の製造方法では、4-フタロニトリル誘導体、すなわち、位置選択的に置換基を有するフタロニトリル誘導体を、合成（製造）することが極めて困難である。

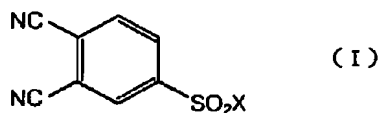
【0010】本発明の目的は、4-フタロニトリル誘導体を、容易かつ高い収率で得ること（合成すること）ができる製造方法、および、この製造方法により製造された4-フタロニトリル誘導体を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記（1）～（23）の本発明により達成される。

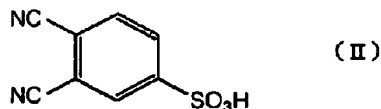
【0012】（1） 下記式（I）

【化11】



【式（I）中、Xは、ハロゲン原子を表す。】で示される4-フタロニトリル誘導体を、酸またはアルカリの存在下で、加水分解することにより、下記式（II）

【化12】



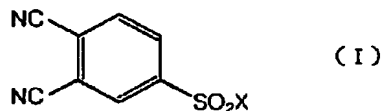
で示される4-フタロニトリル誘導体を得ることを特徴とする4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【0013】（2） 前記式（I）で示される4-フタロニトリル誘導体の加水分解反応における温度は、-5～70℃である上記（1）に記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【0014】（3） 前記式（I）で示される4-フタロニトリル誘導体の加水分解反応における時間は、20分～5時間である上記（1）または（2）に記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【0015】（4） 下記式（I）

【化13】

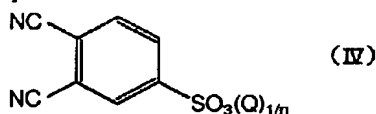


【式（I）中、Xは、ハロゲン原子を表す。】で示される4-フタロニトリル誘導体と、下記式（III）で示されるアルカリとを反応させ、下記式（IV）で示される4-フタロニトリル誘導体を得ることを特徴とする4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【化14】



【化15】



【式（III）、式（IV）中、Qは、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子または第4アンモニウムを表し、nは、Qの価数を表す。】

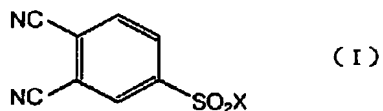
【0016】（5） 前記式（I）で示される4-フタロニトリル誘導体と、前記式（III）で示されるアルカリとの反応温度は、-5～70℃である上記（4）に記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【0017】（6） 前記式（I）で示される4-フタロニトリル誘導体と、前記式（III）で示されるアルカリとの反応時間は、0.5～7時間である上記（4）または（5）に記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【0018】（7） 前記式（I）で示される4-フタロニトリル誘導体と、前記式（III）で示されるアルカリとの反応は、水の存在下で行なわれる上記（4）ないし（6）のいずれかに記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【0019】（8） 下記式（I）

【化16】

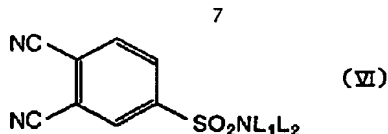


【式（I）中、Xは、ハロゲン原子を表す。】で示される4-フタロニトリル誘導体と、下記式（V）で示されるアルカリとを反応させ、下記式（VI）で示される4-フタロニトリル誘導体を得ることを特徴とする4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【化17】



50 【化18】



〔式(V)、式(VI)中、 L_1 および L_2 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表す。〕

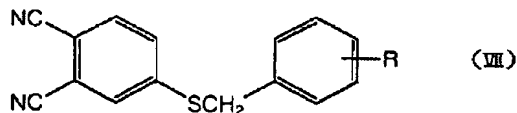
【0020】(9) 前記式(I)で示される4-フタロニトリル誘導体と、前記式(v)で示されるアルカリとの反応温度は、 $-5 \sim 70^\circ\text{C}$ である上記(8)に記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【0021】(10) 前記式(I)で示される4-フタロニトリル誘導体と、前記式(v)で示されるアルカリとの反応時間は、1~24時間である上記(8)または(9)に記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【0022】(11) 前記ハロゲン原子は、塩素原子である上記(1)ないし(10)のいずれかに記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【0023】(12) 前記式(I)で示される4-フタロニトリル誘導体は、酸水溶液中または酸を含む含水有機溶媒中で、下記式(VII)

〔化19〕



〔式(VII)中、Rは、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表す。〕で示される4-フタロニトリル誘導体と、ハロゲン分子とを接触させることにより反応させ、これにより得られたものである上記(1)ないし(11)のいずれかに記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【0024】(13) 前記ハロゲン分子を前記酸水溶液中または前記酸を含む含水有機溶媒中に添加しつつ、前記式(VII)で示される4-フタロニトリル誘導体と接触させる上記(12)に記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

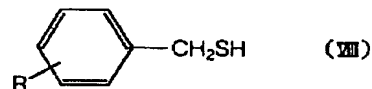
【0025】(14) 前記酸は、酢酸、プロピオン酸のうちの少なくとも1種である上記(12)または(13)に記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【0026】(15) 前記酸を含む含水有機溶媒に用いられる有機溶媒は、メタノール、エタノール、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、ジオキサンの中の少なくとも1種である上記(12)ないし(14)のいずれかに記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【0027】(16) 前記式(VII)で示される4-フタロニトリル誘導体は、アルカリ存在下で、4-ブロモフタロニトリルと、下記式(VIII)で示されるベンジ

ルメルカブタン誘導体とを反応させることにより得られたものである上記(12)ないし(15)のいずれかに記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

〔化20〕



〔式(VIII)中、Rは、前記式(VII)と同様の置換基を表す。〕

【0028】(17) 前記ベンジルメルカブタン誘導体は、置換基Rをベンゼン環の4位の位置に有する上記(16)に記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【0029】(18) 前記アルカリは、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水素化ナトリウム、ビリジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネンのうちの少なくとも1種である上記(16)または(17)に記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【0030】(19) 前記4-ブロモフタロニトリルは、4-ブロモ無水フタル酸から得られたものである上記(16)ないし(18)のいずれかに記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【0031】(20) 前記4-ブロモフタロニトリルは、4-ブロモ無水フタル酸とアミド化合物とを反応させ、4-ブロモフタルイミドを得、次いで、前記4-ブロモフタルイミドとアンモニアとを反応させ、4-ブロモフタルアミドを得、その後、前記4-ブロモフタルアミドを脱水剤で処理することにより得られたものである上記(16)ないし(19)のいずれかに記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【0032】(21) 前記アミド化合物は、ホルムアミドである上記(20)に記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【0033】(22) 前記脱水剤は、塩化チオニル、五酸化リン、オキシ塩化リン、ポリリン酸エステル、トリフェニルホスフィン、ホスゲンのうちの少なくとも1種である上記(20)または(21)に記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法。

【0034】(23) 上記(1)ないし(22)のいずれかに記載の4-フタロニトリル誘導体の製造方法により製造されたことを特徴とする4-フタロニトリル誘導体。

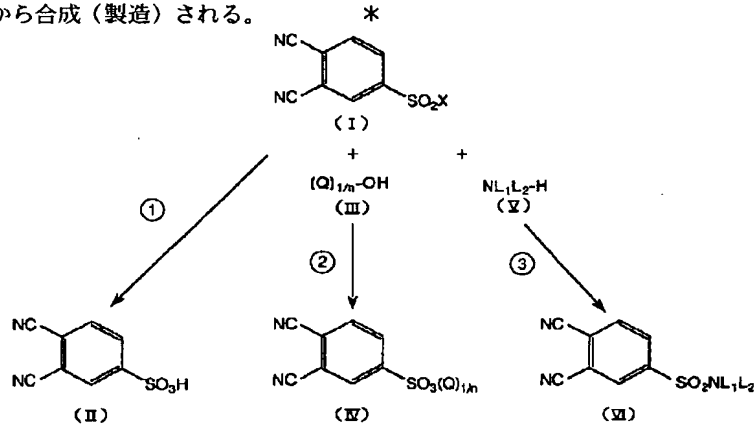
【0035】

〔発明の実施の形態〕以下、本発明の4-フタロニトリル誘導体の製造方法および4-フタロニトリル誘導体の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0036】式(II)、式(IV)および式(VI)の4-フタロニトリル誘導体は、それぞれ、例えば、下記化2

1に示すような各経路①～③により、式(I)の4-フタロニトリル誘導体、すなわち、4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリルから合成(製造)される。

*【0037】
【化21】



【0038】[0] まず、4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリル(式(I)の4-フタロニトリル誘導体)を用意する。

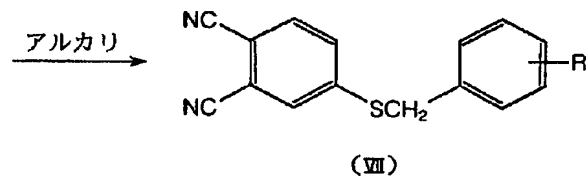
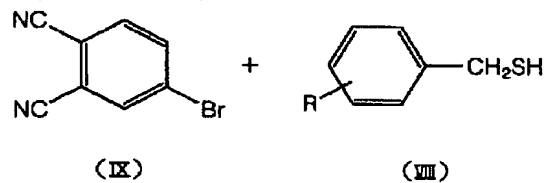
【0039】ここで、4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリルの製造方法の一例について説明する。

【0040】この4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリル※

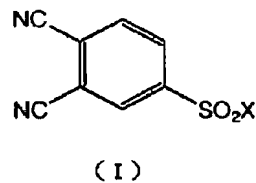
※リルは、例えば、下記化22に示すように、式(IX)の4-ブロモフタロニトリルから、式(VII)の4-フタロニトリル誘導体を経由して製造することができる。

【0041】

20 【化22】



ハロゲン分子
→
酸水溶液
または
酸を含む含水
有機溶媒



【0042】[0-1] まず、アルカリ存在下で、式(IX)の4-ブロモフタロニトリルと、式(VIII)のベンジルメルカプタン誘導体とを反応させることにより、式(VII)の4-フタロニトリル誘導体を得る。

【0043】式(VII)の4-フタロニトリル誘導体の

50 できる。

合成に際し、その出発物質としては、4-ブロモフタロニトリルの他に、例えば、4-フルオロフタロニトリル、4-クロロフタロニトリル、4-ヨードフタロニトリル等の4-ハロゲン化フタロニトリルを用いることができる。

【0044】4-ブロモフタロニトリルは、4-ハロゲン化フタロニトリルの中でも、極めて反応性の高いフルオロ基やクロル基を導入したもの、あるいは、極めて反応性の低いヨード基を導入したものに比べて、合成反応を制御しやすいものである。

【0045】このため、出発物質として、4-ブロモフタロニトリルを用いることにより、式(VII)および式(I)の4-フタロニトリル誘導体の合成(フタロニトリル誘導体への誘導)、延いては、式(II)、式(IV)あるいは式(VI)の4-フタロニトリル誘導体の合成を、より容易かつより高い収率で行なうことができる。

【0046】なお、4-ブロモフタロニトリルの合成(製造)方法については、式(II)、式(IV)および式(VI)の4-フタロニトリル誘導体の製造方法の説明を終えた後に詳述する。

【0047】前記式(VIII)で示されるベンジルメルカプタン誘導体において、置換基Rは、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表す。

【0048】なお、炭素数3、4のアルキル基としては、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよい。

【0049】また、置換基Rがアルキル基の場合、置換基Rは、ベンゼン環の2~6位のいずれに導入されていてもよいが、特に、4位に導入されているのが好ましい。すなわち、この場合、式(VIII)のベンジルメルカプタン誘導体としては、4-ベンジルメルカプタン誘導体を用いるのが好ましい。

【0050】このようなRが水素原子であるベンジルメルカプタンや4-ベンジルメルカプタン誘導体を用いることにより、得られる式(VII)の4-フタロニトリル誘導体と、後述するハロゲン分子との反応性をより向上させることができる。

【0051】本工程[0-1]において、アルカリは、反応を促進させるために添加されるものであり、例えば、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水素化ナトリウム、水素化リチウム、水素化カルシウム、水素化アルミニウムリチウムのような無機塩基、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、ピペリジン、ジアミノエタン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジアミノペンタン、ジアミノヘキサン、ジアミノオクタン、トリエタノールアミン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネン(DBN)のような有機塩基等が挙げられ、これらの中でも、特に、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水素化ナトリウム、ピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]-5-ノネンを用いるのが好ましい。また、これらのアルカリは、1種または2種以上を組み合わせ用い

ることができる。

【0052】アルカリの使用量としては、特に限定されないが、ベンジルメルカプタン誘導体1モルに対して、例えば、1~10モル程度とするのが好ましく、1~5モル程度とするのがより好ましい。このようなアルカリの使用量範囲において、4-ブロモフタロニトリルとベンジルメルカプタン誘導体とを、より効率よく反応させることができる。

【0053】なお、アルカリとして、有機塩基を使用する場合には、前記範囲を超えた過剰量を用いて、アルカリ自体に反応溶媒を兼ねさせることもできる。

【0054】また、反応溶媒としては、前記有機塩基を用いることができる他、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類、n-ヘキサン、石油エーテル、トルエン、ベンゼン、キシレンのような炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチル、酢酸メチルのようなエステル類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリルのようなニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメトキシエタン、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の各種有機溶媒が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0055】反応温度としては、特に限定されないが、例えば、30~120℃程度とするのが好ましく、60~90℃程度とするのがより好ましい。このような温度範囲において、式(VII)の4-フタロニトリル誘導体の収量を増大させることができる。

【0056】また、反応時間も、アルカリの使用量、反応温度等により若干異なるが、通常、0.5~8時間程度とするのが好ましく、1~5時間程度とするのがより好ましい。このような時間範囲において、式(VII)の4-フタロニトリル誘導体の収量を増大させることができる。

【0057】[0-2] 次に、酸水溶液中または酸を含む含水有機溶媒中で、式(VII)の4-フタロニトリル誘導体と、ハロゲン分子とを接触させることにより反応させ、これにより、4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリル(式(I)の4-フタロニトリル誘導体)を得る。

【0058】ハロゲン分子は、例えば、塩素分子、フッ素分子、臭素分子、ヨウ素分子等を単独で、あるいは、これらの少なくとも1種を含む混合物として用いることができる。

【0059】特に、ハロゲン分子としては、塩素分子を

用いるのが好ましい。塩素分子は、常温で気体（ガス状）であり、反応性が高く、かつ、比較的安価である。

【0060】塩素ガスを用いて得られる式（I）中、Xが塩素原子である4-クロロスルホニルフタロニトリルは、4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリルの中でも、特に優れた反応性を有している。このため、4-クロロスルホニルフタロニトリルを用いることにより、後述する工程【1】において、式（II）、式（IV）あるいは式（VI）の4-フタロニトリル誘導体を、より容易かつより高い収率で得ることができる。

【0061】また、ハロゲン分子は、前記酸水溶液中または前記酸を含む含水有機溶媒中に導入（添加）しつつ、式（VII）の4-フタロニトリル誘導体に接触させるようにするのが好ましい。これにより、4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリルの収量を増大させることができる。

【0062】ハロゲン分子の使用量としては、式（VI）の4-フタロニトリル誘導体やハロゲン分子の種類等により適宜設定されるものであり、特に限定されないが、式（VII）の4-フタロニトリル誘導体1モルに対して、通常、1～50モル程度とするのが好ましく、2～20モル程度とするのがより好ましい。このようなハロゲン分子の使用量範囲において、式（VII）の4-フタロニトリル誘導体から4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリルへの変換を、より効率よく行なうことができる。

【0063】酸水溶液または酸を含む含水有機溶媒に用いる酸としては、例えば、酢酸、硝酸、プロピオン酸の他、前記ハロゲン分子の種類に対応したハロゲン化水素等が挙げられ、これらの中でも、特に、酢酸、プロピオン酸のうちの少なくとも1種を用いるのが好ましい。これらの酸を用いることにより、式（VII）の4-フタロニトリル誘導体やハロゲン分子の酸水溶液中または酸を含む含水有機溶媒中への溶解度を向上させることができ、その結果、4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリルの収量を増大させることができる。

【0064】この酸と水または含水有機溶媒との混合比としては、容積比（容量比）で、例えば、1：1～10：1程度とするのが好ましく、3：1～7：1程度とするのがより好ましい。これらの配合比を前記範囲とすることにより、式（I）の4-フタロニトリル誘導体やハロゲン分子の酸水溶液中または酸を含む含水有機溶媒中への溶解度をより向上させることができる。

【0065】このような酸水溶液または酸を含む含水有機溶媒に用いられる水としては、例えば、蒸留水、イオン交換水、超純水、RO水等が挙げられるが、この中でも、蒸留水またはイオン交換水が好適に使用される。

【0066】また、含水有機溶媒に用いられる有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノールのようなアルコール類、クロロホルム、塩化メチレ

ン、四塩化炭素のようなハロゲン化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類等が挙げられ、これらの中でも、特に、メタノール、エタノール、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、ジオキサンの1種または2種以上を組み合わせ用いるのが好ましい。

【0067】本工程【0-2】では、前記水を、式（VI）の4-フタロニトリル誘導体1モルに対して、例えば、2モル以上程度となるように使用するのが好ましく、3～25モル程度となるように使用するのがより好ましい。水の使用量が少なすぎると、未反応の式（VI）の4-フタロニトリル誘導体が多く残存する場合がある。一方、水の使用量を、前記上限値を超えて多くしても、使用する酸水溶液または酸を含む含水有機溶媒の全体量が増大するだけで、それ以上、4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリルの収量の増大は見込めない。

【0068】反応温度としては、ハロゲン分子の種類等により適宜設定され、特に限定されないが、例えば、-10～60℃程度とするのが好ましく、0～40℃程度とするのがより好ましい。このような温度範囲において、4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリルの収量を増大させることができる。

【0069】また、反応時間（ハロゲン分子の前記酸水溶液中または前記酸を含む含水有機溶媒中への導入時間）も、ハロゲン分子の使用量、反応温度等により若干異なるが、通常、20分～5時間程度とするのが好ましく、0.5～3時間程度とするのがより好ましい。このような時間範囲において、4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリルの収量を増大させることができる。

【0070】【1】次に、4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリルから、各経路①～③により、式（II）、式（IV）および式（VI）の4-フタロニトリル誘導体を、それぞれ得る。

【0071】4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリル（式（I）の4-フタロニトリル誘導体）において、ハロゲン原子としては、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のいずれでもよいが、特に塩素原子であるのが好ましい。これにより、前述したように、本工程【1】において、式（II）、式（IV）あるいは式（V）の4-フタロニトリル誘導体の収量を増大させることができる。

【0072】以下、各経路①～③ごとに、それぞれ説明する。

〔経路①〕経路①では、4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリル（式（I）の4-フタロニトリル誘導体）を、酸またはアルカリの存在下で、加水分解することにより、式（II）の4-フタロニトリル誘導体を得る。

【0073】本経路①の反応において、酸またはアルカリは、触媒として使用されるものであり、その使用量としては、特に限定されないが、4-ハロゲン化スルホニ

10

20

30

40

50

ルフタロニトリル1モルに対して、通常、0.001～0.2モル程度とするのが好ましく、0.005～0.1モル程度とするのがより好ましい。このような酸またはアルカリの使用量範囲において、4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリルの加水分解をより効率よく行なうことができる。

【0074】また、酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、塩素酸、臭素酸等が挙げられ、これらのうちの、1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0075】一方、アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等が挙げられ、これらのうちの、1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0076】反応溶媒としては、例えば、蒸留水、イオン交換水、超純水、RO水等の各種水、あるいは、このような水を含む有機溶媒を用いることができる。

【0077】また、水を含む有機溶媒に用いられる有機溶媒としては、例えば、エタノール、メタノール、プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、トリクロロエチレン、四塩化炭素等のうちの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0078】さらに、本経路①では、反応溶媒中に、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、塩化メチルトリアルキルアンモニウム、および、塩化テトラブチルホスホニウムのような相関移動触媒を添加して反応を行うこともできる。

【0079】また、水の使用量としては、特に限定されないが、4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリル1モルに対して、通常、1～10モル程度とするのが好ましく、2～5モル程度とするのがより好ましい。水の使用量が少なすぎると、未反応の4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリルが多く残存する場合がある。一方、水の使用量を、前記上限値を超えて多くしても、それ以上、式(II)の4-フタロニトリル誘導体の収量の増大が見込めない。

【0080】なお、反応溶媒として水を用いる場合には、前記範囲を超えた過剰量を用いるようにすればよい。

【0081】加水分解反応における温度(反応温度)としては、酸またはアルカリの種類等により適宜設定され、特に限定されないが、例えば、-5～70℃程度とするのが好ましく、5～30℃程度とするのがより好ましい。このような温度範囲において、式(II)の4-フタロニトリル誘導体の収量を増大させることができる。

【0082】また、加水分解反応における時間(反応時間)も、酸またはアルカリの使用量、反応温度等により

若干異なるが、通常、20分～5時間程度とするのが好ましく、0.5～3時間程度とするのがより好ましい。このような時間範囲において、式(II)の4-フタロニトリル誘導体の収量を増大させることができる。

【0083】なお、このような加水分解反応は、常圧下または加圧下のいずれで行なってもよい。

【0084】[経路②]経路②では、4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリル(式(I)の4-フタロニトリル誘導体)と、式(III)のアルカリとを反応させることにより、式(IV)の4-フタロニトリル誘導体を得る。

【0085】式(III)のアルカリおよび式(IV)の4-フタロニトリル誘導体において、Qは、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子または第4アンモニウムを表し、nは、Qの価数を表す。

【0086】アルカリ金属原子としては、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等が挙げられる。

【0087】アルカリ土類金属原子としては、例えば、カルシウム、マグネシウム等が挙げられる。

【0088】第4アンモニウムとしては、例えば、アンモニウム、モノアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウム、テトラアルキルアンモニウム、モノアルカノールアンモニウム、ジアルカノールアンモニウム、トリアルカノールアンモニウム、テトラアルカノールアンモニウム等が挙げられる。

【0089】各種アルキルアンモニウムにおいて、アルキル基は、好ましくは炭素数1～6、より好ましくは炭素数1～4のものとされ、複数のアルキル基を有するアルキルアンモニウムにおいて、アルキル基は、同一であっても、異なってもよい。また、各種アルカノールアンモニウムにおいて、アルカノール基は、好ましくは炭素数1～6、より好ましくは炭素数1～4のものとされ、複数のアルカノール基を有するアルカノールアンモニウムにおいて、アルカノール基は、同一であっても、異なってもよい。

【0090】なお、炭素数3以上のアルキル基、アルカノール基としては、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよい。

【0091】式(III)のアルカリの使用量としては、特に限定されないが、4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリル1モルに対して、例えば、1～10モル程度とするのが好ましく、2～7モル程度とするのがより好ましい。式(III)のアルカリの使用量が少なすぎると、式(III)のアルカリの種類等によっては、未反応の4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリルが多く残存する場合がある。一方、式(III)のアルカリの使用量を、前記上限値を超えて多くしても、それ以上、式(IV)の4-フタロニトリル誘導体の収量の増大が見込めず、式(III)のアルカリが無駄になる場合がある。

【0092】反応溶媒としては、式(III)のアルカリ

および4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリルを溶解可能なものであれば、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、トリクロロエチレン、四塩化炭素等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0093】また、本経路②の反応は、水の存在下で行なうのが好ましく、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、塩化メチルトリアルキルアンモニウム、および、塩化テトラブチルホスホニウムのような相関移動触媒を添加して反応を行うこともできる。これにより、4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリルと式(III)のアルカリとの反応がより効率よく進行し、その結果、より短時間で式(IV)の4-フタロニトリル誘導体を合成(製造)することができる。

【0094】反応温度としては、式(III)のアルカリの種類等により適宜設定され、特に限定されないが、例えば、-5~70℃程度とするのが好ましく、5~40℃程度とするのがより好ましい。このような温度範囲において、式(IV)の4-フタロニトリル誘導体の収量を増大させることができる。

【0095】また、反応時間も、式(III)のアルカリの使用量、反応温度等により若干異なるが、通常、0.5~7時間程度とするのが好ましく、1~5時間程度とするのがより好ましい。このような時間範囲において、式(IV)の4-フタロニトリル誘導体の収量を増大させることができる。

【0096】[経路③] 経路③では、4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリル(式(I)の4-フタロニトリル誘導体)と、式(V)のアルカリとを反応させることにより、式(VI)の4-フタロニトリル誘導体を得る。

【0097】式(V)のアルカリおよび式(VI)の4-フタロニトリル誘導体において、L₁およびL₂は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表す。

【0098】なお、炭素数3、4のアルキル基としては、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよい。

【0099】式(V)のアルカリの使用量としては、特に限定されないが、4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリル1モルに対して、例えば、10~60モル程度とするのが好ましく、20~50モル程度とするのがより好ましい。式(V)のアルカリの使用量が少なすぎると、式(V)のアルカリの種類等によっては、未反応の4-ハロゲン化スルホニルフタロニトリルが多く残存する場合がある。一方、式(V)のアルカリの使用量を、前記上限値を超えて多くしても、それ以上、式(VI)の4-フタロニトリル誘導体の収量の増大が見込めず、式

(V)のアルカリが無駄になる場合がある。

【0100】なお、常温で液体の式(V)のアルカリを用いる場合には、前記範囲を超えた過剰量を用いて、式(V)のアルカリ自体に反応溶媒を兼ねさせることもできる。

【0101】また、反応溶媒としては、前記常温で液体の式(V)のアルカリを用いることができる他、例えば、蒸留水、イオン交換水、超純水、RO水のような各種水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、トリクロロエチレン、四塩化炭素等の各種有機溶媒が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0102】反応温度としては、式(V)のアルカリの種類等により適宜設定され、特に限定されないが、例えば、-5~70℃程度とするのが好ましく、5~40℃程度とするのがより好ましい。このような温度範囲において、式(VI)の4-フタロニトリル誘導体の収量を増大させることができる。

【0103】また、反応時間も、式(V)のアルカリの使用量、反応温度等により若干異なるが、通常、1~24時間程度とするのが好ましく、3~15時間程度とするのがより好ましい。このような時間範囲において、式(VI)の4-フタロニトリル誘導体の収量を増大させることができる。

【0104】以上のような工程[0]および[1]を経て、式(II)、式(IV)あるいは式(VI)の4-フタロニトリル誘導体が、それぞれ合成(製造)される。

【0105】なお、前記各工程[0]および[1]においては、それぞれ、例えば、抽出、洗浄、再結晶等の後処理操作により、各化合物の精製および/または単離を行なうようにしてもよい。また、前記工程[0-1]および[0-2]において得られた各化合物(合成物)は、このような後処理操作を、必要に応じて省略し、そのまま次工程に供するようにしてもよい。

【0106】本発明により合成(製造)される式(I)、式(IV)および式(VI)の4-フタロニトリル誘導体は、それぞれ、フタロシアニン化合物の原材料として有用な化合物である。これらの4-フタロニトリル誘導体を用いて製造されたフタロシアニン化合物(色素)は、近赤外線吸収能、各種有機溶媒への溶解性、耐候性等の各種特性に極めて優れるものである。このようなフタロシアニン化合物の特性は、特に、ベンゼン環の4位の位置に、前述したような置換基が導入されていることにより、特徴づけられている。

【0107】また、これらの4-フタロニトリル誘導体の用途は、これに止まらず、例えば、医薬品、液晶等の各種化合物の原材料としても極めて有用な化合物であ

る。

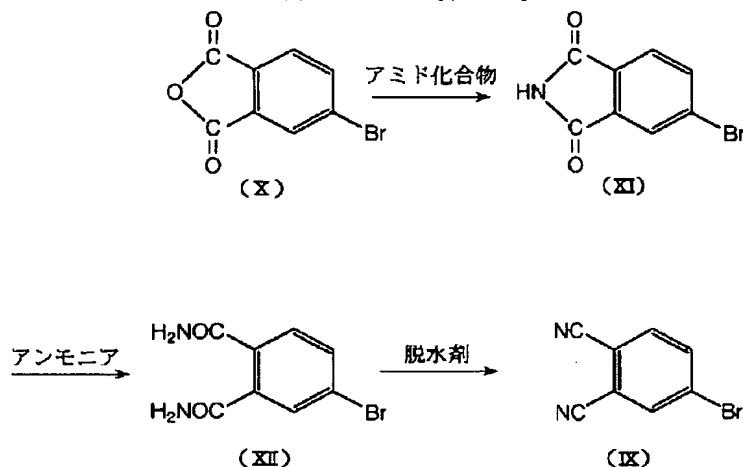
【0108】さて、次に、前記式(IX)の4-ブロモフタロニトリルの製造方法の一例について説明する。

【0109】この4-ブロモフタロニトリルは、例え *

*ば、4-ブロモ無水フタル酸から、下記化23のスキームに従って製造することができる。

【0110】

【化23】



【0111】この製造方法によれば、4-ブロモフタロニトリルを、容易かつ高い収率で製造することができる。

【0112】[2-0] まず、式(X)の4-ブロモ無水フタル酸を用意する。この4-ブロモ無水フタル酸は、比較的容易かつ安価に入手可能な化合物である。このため、4-ブロモ無水フタル酸を用いることにより、4-ブロモフタロニトリル、延いては、式(I)、式(II)、式(IV)、式(VI)および式(VII)の4-フタロニトリル誘導体も比較的安価に製造することができる。

【0113】[2-1] 次に、4-ブロモ無水フタル酸と、アミド化合物とを反応させることにより、式(XI)の4-ブロモフタルイミドを得る。

【0114】ここで、4-ブロモフタルイミドは、4-ブロモ無水フタル酸をアンモニア気流中で加熱する方法により合成してもよいが、かかる方法では、アンモニアガスを用いるため、その操作が極めて煩雑となるばかりでなく、安全に操作を進めるのに細心の注意を払わなければならない。これに比べ、アミド化合物を用いることにより、後述するように、アミド化合物自体を反応溶媒として用いたり、アミド化合物を反応溶媒に添加(溶解)するだけで足りるので、その操作を、より容易かつ安全に行なうことができるという利点がある。

【0115】このようなアミド化合物としては、例えば、ホルムアミド、尿素、炭酸アンモニウム等が挙げられ、これらの中でも、特に、ホルムアミドを用いるのが好ましい。

【0116】ホルムアミドは、常温で液体であり、それ自体を反応溶媒として用いることができる。すなわち、ホルムアミド中に4-ブロモ無水フタル酸を添加(溶

解)して、これらを反応させることができる。これにより、別途、反応溶媒を用いる必要がないので、4-ブロモフタロニトリルの合成(製造)における手間とコストの低減を図ることができるという利点がある。

【0117】アミド化合物の使用量としては、特に限定されないが、4-ブロモ無水フタル酸1モルに対して、例えば、1~10モル程度とするのが好ましく、1.5~3モル程度とするのがより好ましい。アミド化合物の使用量が少なすぎると、アミド化合物の種類等によっては、未反応の4-ブロモ無水フタル酸が多く残存する場合がある。一方、アミド化合物の使用量を、前記上限値を超えて多くしても、それ以上、4-ブロモフタルイミドの収量の増大が見込めず、アミド化合物が無駄になる場合がある。

【0118】なお、アミド化合物自体に、反応溶媒を兼ねさせる場合には、前記範囲を超えた過剰量を用いるようにすればよい。

【0119】また、反応溶媒としては、ホルムアミド(常温で液体のアミド化合物)を用いることができる。他、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、プロモベンゼンのような芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0120】反応温度としては、アミド化合物の種類等により適宜設定され、特に限定されないが、例えば、60~200℃程度とするのが好ましく、90~160℃程度とするのがより好ましい。このような温度範囲において、4-ブロモフタルイミドの収量を増大させることができる。

【0121】また、反応時間も、アミド化合物の使用

量、反応温度等により若干異なるが、通常、1～8時間程度とするのが好ましく、2～6時間程度とするのがより好ましい。このような時間範囲において、4-プロモフタルイミドの収量を増大させることができる。

【0122】[2-2] 次いで、4-プロモフタルイミドと、アンモニアとを反応させることにより、式(XI)の4-プロモフタルアミドを得る。

【0123】本工程の反応では、アンモニアを溶媒に溶解したアンモニア溶液に、4-プロモフタルイミドを添加しつつ、これらを反応させる。

【0124】アンモニアを溶解する溶媒としては、例えば、蒸留水、イオン交換水、超純水、RO水のような各種水、メタノール、エタノール、プロパノールのようなアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドのような各種有機溶媒等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0125】アンモニアの使用量としては、特に限定されないが、4-プロモフタルイミド1モルに対して、例えば、5～50モル程度とするのが好ましく、10～20モル程度とするのがより好ましい。アンモニアの使用量が少なすぎると、未反応の4-プロモフタルイミドが多く残存する場合がある。一方、アンモニアの使用量を、前記上限値を超えて多くしても、それ以上、4-プロモフタルアミドの収量の増大が見込めない。

【0126】反応温度としては、特に限定されないが、例えば、-10～60℃程度とするのが好ましく、0～20℃程度とするのがより好ましい。このような温度範囲において、4-プロモフタルアミドの収量を増大させることができる。

【0127】また、反応時間も、アンモニアの使用量、反応温度等により若干異なるが、通常、1～24時間程度とするのが好ましく、3～10時間程度とするのがより好ましい。このような時間範囲において、4-プロモフタルアミドの収量を増大させることができる。

【0128】[2-3] 次いで、4-プロモフタルアミドを、脱水剤で処理することにより、式(IX)の4-プロモフタルオニトリルを得る。

【0129】この脱水剤としては、例えば、塩化チオニル、五酸化リン、オキシ塩化リン、ポリリン酸エステル、トリフェニルホスフィン、ホスゲン、無水酢酸、ベンゼンスルホニルクロリド等が挙げられ、これらの中でも、特に、塩化チオニル、五酸化リン、オキシ塩化リン、ポリリン酸エステル、トリフェニルホスフィン、ホスゲンのうちの少なくとも1種を用いるのが好ましい。これらの脱水剤を用いることにより、比較的温和な条件下で、収率よく反応を行なうことができるという利点がある。

【0130】脱水剤の使用量としては、特に限定されな

いが、4-プロモフタルアミド1モルに対して、例えば、1～10モル程度とするのが好ましく、2～4モル程度とするのがより好ましい。脱水剤の使用量が少なすぎると、未反応の4-プロモフタルアミドが多く残存する場合がある。一方、アンモニアの使用量を、前記上限値を超えて多くしても、それ以上、4-プロモフタルオニトリルの収量の増大が見込めず、脱水剤が無駄になる場合がある。

【0131】なお、常温で液体の脱水剤を用いる場合には、前記範囲を超えた過剰量を用いて、脱水剤自体に反応溶媒を兼ねさせることもできる。

【0132】また、反応溶媒としては、前記常温で液体の脱水剤を用いることができる他、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類、n-ヘキサン、石油エーテル、トルエン、ベンゼン、キシレンのような炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチル、酢酸メチルのようなエステル類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリルのようなニトリル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ジメトキシエタン、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の各種有機溶媒が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0133】処理温度としては、特に限定されないが、例えば、-10～60℃程度とするのが好ましく、0～20℃程度とするのがより好ましい。このような温度範囲において、4-プロモフタルオニトリルの収量を増大させることができる。

【0134】なお、処理温度は、前記温度範囲内で一定に保つようにしてもよいし、必要に応じて変化させるようにしてもよい。

【0135】また、処理時間も、脱水剤の使用量、処理温度等により若干異なるが、通常、0.5～8時間程度とするのが好ましく、1～5時間程度とするのがより好ましい。このような時間範囲において、4-プロモフタルオニトリルの収量を増大させることができる。

【0136】以上のような工程[2-1]～[2-3]を経て、4-プロモフタルオニトリルが合成(製造)される。

【0137】なお、前記各工程[2-1]～[2-3]においては、それぞれ、例えば、抽出、洗浄、再結晶等の後処理操作により、各化合物の精製および/または単離を行なうようにしてもよい。また、前記各工程[2-1]～[2-3]において得られた各化合物(合成物)は、このような後処理操作を、必要に応じて省略し、そ

10

20

30

40

50

のまま次工程に供するようにしてもよい。

【0138】以上、本発明の4-フタロニトリル誘導体の製造方法および4-フタロニトリル誘導体の実施形態に基づいて説明したが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0139】例えば、本発明では、必要に応じて、任意の工程を追加するようにしてもよい。

【0140】なお、本発明の4-フタロニトリル誘導体の製造方法は、例えば3-フタロニトリル誘導体、複数の位置に置換基を有するフタロニトリル誘導体等の合成にも適用することができる。

【0141】

【実施例】次に、本発明の具体的実施例について説明する。

【0142】（実施例1）＜0＞ まず、4-ブロモフタロニトリルを、次のようにして得た。

【0143】＜0-1＞ 4-ブロモ無水フタル酸90.8g（0.4mol）を、ホルムアミド450g（10mol）に加え、120～130℃に保って3時間攪拌した。

【0144】反応終了後、反応液を室温まで冷却した後、この反応液にメタノールを400mL加え、析出した結晶を濾別した。得られた結晶を、少量のメタノールで洗浄した後、一晚風乾させた。

【0145】これにより、76.9gの4-ブロモフタルイミドの白色結晶を得た（mp 235～236℃）。

【0146】＜0-2＞ 次に、この4-ブロモフタルイミド76.9g（0.34mol）を冷却して-5～0℃に保ちながら、28%アンモニア水溶液400mLに少量ずつ加えた。その後、室温下で一晩（8時間）攪拌した。

【0147】反応終了後、析出した結晶を濾別して、蒸留水、メタノールの順で洗浄した後、減圧下で赤外線ランプを用いて乾燥させた。

【0148】これにより、74.5gの4-ブロモフタルアミドの白色固体を得た（mp 209～210℃（dec.））。

【0149】＜0-3＞ 次に、氷冷下5～10℃に保ったジメチルホルムアミド（DMF）360mLに、塩化チオニル91.2g（0.77mol）を30分かけて滴下し、同温度で1時間攪拌した。

【0150】次いで、この溶液に、4-ブロモフタルアミド74.5g（0.31mol）を冷却して、0～5℃に保ちながら、少量ずつ加えた。その後、5～10℃に保って1時間攪拌し、さらに室温下で2時間攪拌した。

【0151】反応終了後、反応液を氷水に注加し、析出した結晶を濾別し、蒸留水で洗浄した後、室温下で風乾した。

【0152】得られた結晶に対して、トルエン、n-ヘ

キサンからの再結晶操作を行った。

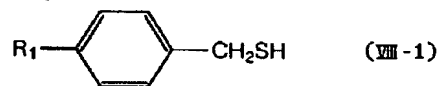
【0153】これにより、60.0gの4-ブロモフタロニトリルの白色結晶を得た（mp 139～143℃）。

【0154】＜0-4＞ 次に、4-ブロモフタロニトリル33.5g（0.16mol）をジメチルホルムアミド（DMF）325mLに溶解した。

【0155】次いで、この溶液に、炭酸カリウム44.8g（0.32mol）、および、下記式（VIII-1）[式（VIII-1）中、R₁=H]のベンジルメルカプタン20.1g（0.16mol）を加えた。

【0156】

【化24】



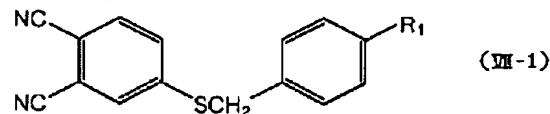
【0157】この混合物を加熱し、70～80℃に保って3時間攪拌した後、室温まで冷却した。

【0158】その後、反応液を氷水に注加し、析出した結晶を濾別し、この結晶を蒸留水で洗浄した後、50℃で送風乾燥した。さらに、得られた結晶に対して、トルエンからの再結晶操作を行った。

【0159】これにより、下記式（VII-1）[式（VII-1）中、R₁=H]の4-ベンジルチオフタロニトリル34.3gを白色結晶として得た（mp 139.5～141℃）。

【0160】

【化25】



【0161】＜0-5＞ 次に、4-ベンジルチオフタロニトリル25.0g（0.10mol）を、酢酸水溶液250mL（酢酸210mL+水40mL）に加え、氷水浴により5～10℃に冷却した。

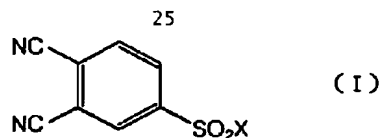
【0162】この溶液に、塩素ガス22.5g（0.32mol）を、同温度を維持しつつ1時間かけて導入し、導入終了後、同温度で1時間攪拌した。この反応液を氷水に注加し、約1時間攪拌した後、析出した結晶を濾別した。

【0163】得られた結晶を、水、イソプロピルアルコールの順で洗浄した後、40℃で送風乾燥した。

【0164】これにより、下記式（I）[式（I）中、X=C1]の4-クロルスルホニルフタロニトリル16.6gを白色結晶として得た。

【0165】

【化26】



【0166】この4-クロロスルホンフタロニトリルのNMRおよび質量分析による分析データを、以下に示す。

【0167】¹H-NMR (CDCl₃) : 8.48 (d)、8.42 (dd)、8.16 (d)

MS (m/e) : 226 (M⁺)

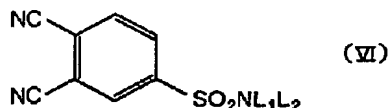
【0168】<1> 次に、28%アンモニア水溶液40mLに氷冷下、5~10℃に保って、4-クロロスルホンフタロニトリル4.1g (18mmol)を、少量ずつ加えた。添加終了後、室温下で一晩(8時間)攪拌した。

【0169】次いで、再度、氷水下、5~10℃に冷却し、濃塩酸を滴下して、pHを1~2に調整した。析出した結晶を濾別し、蒸留水で洗浄した後、50℃で送風乾燥した。得られた固体に対して、蒸留水からの再結晶操作を行った。

【0170】これにより、下記式(VI) [式(VI)中、L₁=L₂=H]の4-スルホンアミドフタロニトリル2.6gを淡黄色固体として得た (mp 187~188.5℃)。

【0171】

【化27】



【0172】なお、4-スルホンアミドフタロニトリルの4-クロロスルホンフタロニトリルからの収率は、69%であった。

【0173】(実施例2) 前記工程<1>における反応条件を、以下に示すように変更した以外は、前記実施例1と同様にして、4-スルホンアミドフタロニトリルを合成した。

【0174】前記工程<1>において、アンモニア水に4-クロロスルホンフタロニトリルを加えた後、-5~0℃で16時間攪拌した。

【0175】なお、4-スルホンアミドフタロニトリルの4-クロロスルホンフタロニトリルからの収率は、59%であった。

【0176】(実施例3) 前記工程<0-5>において、塩素ガスに代わり、臭素液を用い、臭素液を酢酸水溶液に滴下したこと以外は、前記実施例1と同様にして、前記式(I) [式(I)中、X=Br]の4-ブロモスルホンフタロニトリルを合成した。

【0177】この4-ブロモスルホンフタロニトリルを用いて、前記実施例1と同様にして、4-スルホンア

26

ミドフタロニトリルを合成した。

【0178】なお、4-スルホンアミドフタロニトリルの4-ブロモスルホンフタロニトリルからの収率は、62%であった。

【0179】(実施例4) 前記工程<0-5>において、塩素ガスに代わり、ヨウ素液を用い、反応条件を以下のように変更した以外は、前記実施例1と同様にして、前記式(I) [式(I)中、X=I]の4-ヨードスルホンフタロニトリルを合成した。

10 【0180】前記工程<0-5>において、4-ベンジルチオフタロニトリルを、酢酸水溶液に加え、35~40℃に加熱した。この溶液に、ヨウ素液を、同温度を維持しつつ、3時間かけて滴下し、添加終了後、同温度で1時間攪拌した。

【0181】この4-ヨードスルホンフタロニトリルを用いて、前記実施例1と同様にして、4-スルホンアミドフタロニトリルを合成した。

20 【0182】なお、4-スルホンアミドフタロニトリルの4-ヨードスルホンフタロニトリルからの収率は、60%であった。

【0183】(実施例5) 前記工程<1>において、アンモニア水溶液に代わり、75%ジメチルアミン水溶液40mLを用いた以外は、前記実施例1と同様にして、前記式(VI) [式(VI)中、L₁=L₂=CH₃]の4-スルホンジメチルアミドフタロニトリルを合成した。

【0184】なお、4-スルホンジメチルアミドフタロニトリルの4-クロロスルホンフタロニトリルからの収率は、71%であった。

30 【0185】(実施例6) 前記実施例1と同様にして、4-クロロスルホンフタロニトリルを合成した。

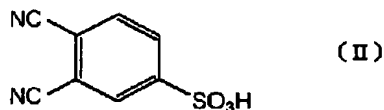
【0186】この4-クロロスルホンフタロニトリル4.1g (18mmol)を、0.01M塩酸水溶液50mLに少量ずつ加えた。添加終了後、常圧下に5~10℃で2時間攪拌した。

【0187】反応終了後、飽和塩化ナトリウム水溶液50mLとジクロロメタン100mLから目的物を抽出し、有機層を減圧下濃縮した。

40 【0188】これにより、下記式(II)の3,4-ジシアノベンゼンスルホン酸2.6gを白色固体として得た。

【0189】

【化28】



【0190】なお、3,4-ジシアノベンゼンスルホン酸の4-クロロスルホンフタロニトリルからの収率は、69%であった。

50 【0191】(実施例7) 反応条件を、以下に示すよう

に変更した以外は、前記実施例6と同様にして、3, 4-ジシアノベンゼンスルホン酸を合成した。

【0192】4-クロロスルホンルフタロニトリルを塩酸水溶液に少量ずつ加え、添加終了後、常圧下に45～50℃で4時間撹拌した。

【0193】なお、3, 4-ジシアノベンゼンスルホン酸の4-クロロスルホンルフタロニトリルからの収率は、62%であった。

【0194】(実施例8) 前記実施例1と同様にして、4-クロロスルホンルフタロニトリルを合成した。

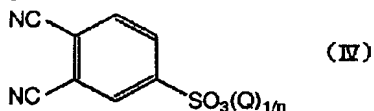
【0195】この4-クロロスルホンルフタロニトリル4.1g(18mmol)を、1.0M水酸化ナトリウム水溶液40mLに少量ずつ加えた。添加終了後、5～15℃で4時間撹拌した。

【0196】反応終了後、飽和塩化ナトリウム水溶液50mLとジクロロメタン100mLから目的物を抽出し、有機層を減圧下濃縮した。

【0197】これにより、下記式(IV)〔式(IV)中、 $Q=Na$ 、 $n=1$ 〕の3, 4-ジシアノベンゼンスルホン酸ナトリウム2.9gを白色固体として得た。

【0198】

〔化29〕



【0199】なお、3, 4-ジシアノベンゼンスルホン酸ナトリウムの4-クロロスルホンルフタロニトリルからの収率は、73%であった。

【0200】(実施例9) 反応条件を、以下に示すように変更した以外は、前記実施例8と同様にして、3, 4-ジシアノベンゼンスルホン酸ナトリウムを合成した。

【0201】4-クロロスルホンルフタロニトリルを塩酸水溶液に少量ずつ加え、添加終了後、常圧下に50～60℃で6時間撹拌した。

【0202】なお、3, 4-ジシアノベンゼンスルホン酸ナトリウムの4-クロロスルホンルフタロニトリルからの収率は、65%であった。

【0203】(実施例10) 水酸化ナトリウム水溶液に代わり、0.5M水酸化カルシウム水溶液40mLを用いた以外は、前記実施例8と同様の操作を行なった。

【0204】これにより、前記式(IV)〔式(IV)中、 $Q=Ca$ 、 $n=2$ 〕の3, 4-ジシアノベンゼンスルホン酸カルシウム2.7gを白色固体として得た。

【0205】なお、3, 4-ジシアノベンゼンスルホン酸カルシウムの4-クロロスルホンルフタロニトリルからの収率は、70%であった。

【0206】(実施例11) 水酸化ナトリウム水溶液に代わり、1.0M水酸化アンモニウム水溶液50mLを用いた以外は、前記実施例8と同様の操作を行なった。

【0207】これにより、前記式(IV)〔式(IV)中、 $Q=NH_4$ 、 $n=1$ 〕の3, 4-ジシアノベンゼンスルホン酸アンモニウム2.8gを白色固体として得た。

【0208】なお、3, 4-ジシアノベンゼンスルホン酸アンモニウムの4-クロロスルホンルフタロニトリルからの収率は、68%であった。

【0209】(実施例12) 水酸化ナトリウム水溶液に代わり、1.0M水酸化トリエチルアンモニウム水溶液50mLを用いた以外は、前記実施例8と同様の操作を行なった。

【0210】これにより、前記式(IV)〔式(IV)中、 $Q=(CH_3CH_2)_3NH$ 、 $n=1$ 〕の3, 4-ジシアノベンゼンスルホン酸トリエチルアンモニウム3.8gを淡黄色固体として得た。

【0211】なお、3, 4-ジシアノベンゼンスルホン酸トリエチルアンモニウムの4-クロロスルホンルフタロニトリルからの収率は、71%であった。

【0212】(実施例13) 水酸化ナトリウム水溶液に代わり、1.0M水酸化トリエタノールアンモニウム水溶液50mLを用いた以外は、前記実施例8と同様の操作を行なった。

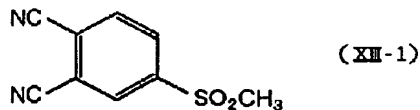
【0213】これにより、前記式(IV)〔式(IV)中、 $Q=(HOCH_2CH_2)_3NH$ 、 $n=1$ 〕の3, 4-ジシアノベンゼンスルホン酸トリエタノールアンモニウム4.5gを淡黄色固体として得た。

【0214】なお、3, 4-ジシアノベンゼンスルホン酸トリエタノールアンモニウムの4-クロロスルホンルフタロニトリルからの収率は、73%であった。

【0215】(比較例1) 前記工程<1>において、4-クロロスルホンルフタロニトリルに代わり、下記式(XIII-1)の4-メシルフタロニトリルを用いた以外は、前記実施例1と同様にして、4-スルホンアミドフタロニトリルの合成を試みたが、4-スルホンアミドフタロニトリルは、得られなかった。

【0216】

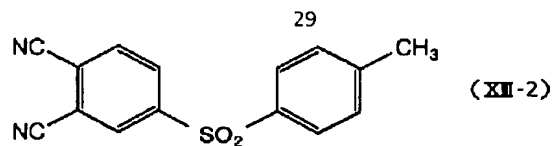
〔化30〕



【0217】(比較例2) 前記工程<1>において、4-クロロスルホンルフタロニトリルに代わり、下記式(XIII-2)の4-トシルフタロニトリルを用いた以外は、前記実施例1と同様にして、4-スルホンアミドフタロニトリルの合成を試みたが、4-スルホンアミドフタロニトリルは、得られなかった。

【0218】

〔化31〕



【0219】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、4-フタロニトリル誘導体を、容易かつ高い収率で製造することができる。

【0220】また、反応に用いる出発物質等の種類、反応温度や反応時間を、適宜選択することにより、4-フタロニトリル誘導体の収率をより向上させることができる。

【0221】さらに、出発物質である式(1)で示される4-フタロニトリル誘導体(4-ハロゲン化スルホンフタロニトリル)を、4-ブロモフタロニトリルから合成(製造)することや、さらに、この4-ブロモフタロニトリルを4-ブロモ無水フタル酸から合成(製造)することにより、前記効果をさらに向上させることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

キーワード(参考)

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

3 0 0